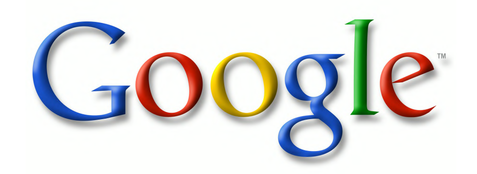
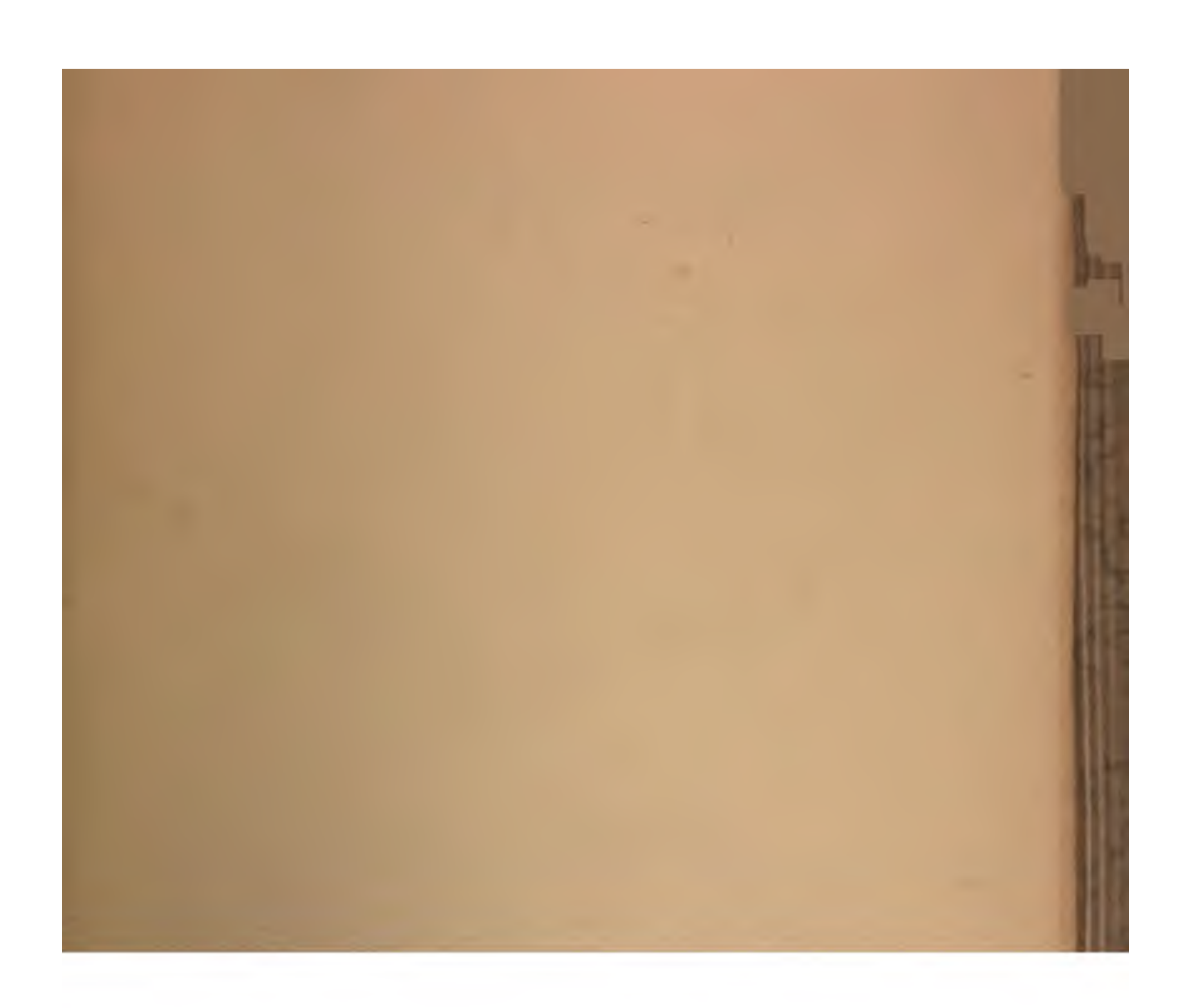








SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

ACHTUNDNEUNZIGSTER BAND.

WIEN, 1890.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XCVIII. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1889. — HEFT I BIS X.

(Mit 1 Tafel und 9 Textfiguren.)

WIEN, 1890.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. I. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.



I. SITZUNG VOM 10. JÄNNER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI. und VII. (Juni-Juli 1888) der I. Abtheilung der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Govi in Neapel dankt für die geschenkweise Überlassung eines Exemplares des „Canon der Finsternisse" von Th. v. Oppolzer. (Denkschriften Bd. 52.)

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Über diejenigen Theiler einer ganzen Zahl, welche eine vorgeschriebene Grenze überschreiten."

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich in Wien übersendet eine Abhandlung von Dr. W. Wirtinger, d. Z. in Berlin: „Beitrag zur Theorie der homogenen linearen Differentialgleichungen mit algebraischen Relationen zwischen den Fundamentalintegralen."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Wirkung der Selbstinduction bei elektromagnetischen Stromunterbrechern," von Prof. Dr. V. Dvořák in Agram.
2. „Beiträge zur Aufhellung der Moll-Theorie," von Herrn Joachim Steiner, k. k. Hauptmann in Mährisch-Weisskirchen.

Ferner legt der Secretär zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Justinian Ritter v. Froschauer in Wien vor. Dieselben enthalten nach Angabe des Einsenders Untersuchungen, und zwar das erste über chemische Agen-

tien, welche die Disposition für Milzbrand beeinflussen; das zweite über das latente Leben und den Stoffwechsel.

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung: „Untersuchungen über den täglichen Gang des Barometers".

Das c. M. Herr Prof. M. Neumayr in Wien überreicht eine Arbeit: „Über die Herkunft der Unioniden."

Herr Dr. Carl Diener, Privat-Docent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Zum Gebirgsbau der Centralmasse des Wallis."

II. SITZUNG VOM 17 JÄNNER 1889.

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt übersendet eine Abhandlung des Herrn Dr. W. L. Gruber, emerit. Professor und Director des Instituts für praktische Anatomie in St. Petersburg, d. Z. in Wien: „Monographie über den Flexor digitorum brevis pedis und der damit in Beziehung stehenden Plantarmusculatur bei dem Menschen und bei den Säugethieren."

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freih. v. Ettingshausen übersendet die dritte Fortsetzung und den Schluss seiner in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Franz Krašan in Graz verfassten Abhandlung: „Beiträge zur Erforschung der atavistischen Formen an lebenden Pflanzen und ihrer Beziehungen zu den Arten ihrer Gattung."

Das c. M. Herr Prof. Richard Maly an der k. k. deutschen Universität in Prag übersendet eine Abhandluug: „Über die bei der Oxydation von Leim mit Kaliumpermanganat entstehenden Körper und über die Stellung von Leim zum Eiweiss."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Steiner'schen Mittelpunktscurven" (II. Mittheilung), von Dr. Carl Bobek, Docent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
2. „Zur Theorie der Doppelintegrale expliciter irrationaler Functionen";

3. „Zur Lehre der Fuchs'schen Functionen erster Familie";
4. „Über die Gestalt zweizügiger Curven dritter Ordnung";
5. „Bemerkungen zur Bestimmung des Potentials endlicher Massen".

Die letztgenannten vier Mittheilungen von Dr. Otto Biermann, Docent an der k. k. deutschen Universität in Prag.

Ferner überreicht der Secretär eine Abhandlung des Herrn Carl Pettersen in Tromsö, betitelt: „In anstehenden Fels eingeschnittene Strandlinien."

Herr Dr. Hans Molisch, Docent an der k. k. Wiener Universität und Assistent am pflanzenphysiologischen Institute, überreicht eine vorläufige Mittheilung: „Über die Ursachen der Wachsthumsrichtungen bei Pollenschläuchen."

Über die bei der Oxydation von Leim mit Kaliumpermanganat entstehenden Körper und über die Stellung von Leim zu Eiweiss

von

Prof. **Richard Maly**,
c. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institut der k. k. deutschen Universität in Prag, nach gemeinsam mit Karl v. Kutschig angestellten Versuchen.

Nachdem in früher beschriebenen Versuchen[1] die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Eiweiss studiert worden ist, hat es mich interessirt, einer ganz gleichen Behandlung auch das Glutin (den Leim) zu unterwerfen, namentlich von dem Gesichtspunkte aus, inwieferne die Spaltungsproducte des oxydirten Leims denen des oxydirten Eiweisses ähnlich sind, oder ob und in welchen Punkten sich Unterschiede ergeben würden.

Es war zu erwarten, dass man dadurch neue Aufschlüsse über die Stellung von Eiweiss und Leim zu einander bekäme und darüber, ob im Organismus eine Umwandlung des einen Körpers in den andern anzunehmen oder durch die Differenz der Zersetzungsproducte auszuschliessen ist.

Die ganze Reihe der Operationen wurde desshalb ohne Abweichung so wie früher beim Eiweiss ausgeführt; ich kann gleich von vornherein als Hauptresultat anführen, dass, wenn man Leim mit Kaliumpermanganat intensiv oxydirt und dann das Oxydationsproduct bei hohem Druck mit Ätzbaryt zerlegt, dieselben Zer-

---

[1] Diese Berichte Bd. **91**, II. Abth. Feb. 1885 und Bd. **97**, Abth. II b, März 1888 — Oder. Monatshefte Bd. **6**, S. 107 und Bd. **9**, S. 255.

setzungsproducte und in ähnlichen Mengenverhältnissen wie beim Eiweiss erhalten werden.

Desshalb kann die Beschreibung des Verfahrens und die Charakterisirung der erhaltenen Körper kurz gehalten werden.

Als Material diente käuflicher Leim; von sechs Handelssorten wurde die beste dadurch ausgewählt, dass untersucht wurde, welche in verdünnter Lösung beim Erkalten die steifste Gallerte gab. Dies betraf die sogenannte französische, durchsichtige, fast farblose Tafeln bildende Gelatine.

Diese Gelatine entfärbt bei gewöhnlicher Temperatur etwa 150% ihres Gewichtes an Kaliumpermanganat binnen 3—4 Tagen, 200% aber nur mehr träge binnen etwa 14 Tagen, womit das Maximum der Oxydation bei Zimmertemperatur erreicht ist.

Es wurden daher 2 *kg* Gelatine in vier Portionen von je 500 *g* in lauem Wasser gelöst, mit je 1000 *gr* $KMnO_4$ allmälig versetzt und 14 Tage stehen gelassen. Von allen vier Portionen wurde der Braunsteinschlamm durch Leinwandsäcke colirt, der Rückstand, der viel Organisches enthielt, in flachen Schalen bei 50—60° getrocknet, dann zerrieben und wiederholt mit Wasser extrahirt. Hauptfiltrat und die damit vereinigten eingeengten Waschwässer wurden mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleiessig gefällt. Der weisse Niederschlag wird in der Schraubenpresse abgepresst, mit wenig Wasser zerrührt und wieder zwischen oft gewechseltem Papier staubtrocken gepresst. Das erhaltene kreidigweisse Bleisalz wog von allen vier Portionen also von 2 *kg* Leim lufttrocken 3·4 *kg* und wird im folgenden als Bleifällung bezeichnet.

Das Filtrat der Bleifällung mit essigsaurem Quecksilberoxyd versetzt, gab neuerdings einen weissen massenhaften Niederschlag, der in gleicher Weise abgepresst und ausgesüsst wurde. Er wog circa 2·4 *kg* und wird als Quecksilberfällung bezeichnet.

In beiden Fällungen zusammen ist die ganze Menge des oxydirten Leims enthalten; das Filtrat enthält keine die Biuretreaction gebenden Stoffe mehr und wurde beseitigt.

Beide Fällungen sind dann zerlegt worden, die Bleifällung [1] durch die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure, die Quecksilberfällung durch Schwefelwasserstoff.

---

[1] Enthielt lufttrocken 52·1% Blei.

Die in beiden Fällen erhaltenen Filtrate reagirten intensiv sauer und wurden, um zu sehen, ob sie etwas Krystallinisches enthalten, nach Einengung am lauen Wasserbade bis zum dünnen Syrup während drei Sommermonate stehen gelassen. Es schied sich nichts ab. Zu Reagentien verhielten sich beide Portionen gleich; vorallem gaben sie prachtvolle Biuretreactionen. Millon'sches Reagens gab nichts, auch mit Bleiacetat und Kali trat keine Schwärzung ein. Am Platinblech entwickelten sich stark saure Dämpfe, dann der Geruch nach verbranntem Leim unter Rücklassung stickstoffhaltiger, langsam verbrennlicher Kohle.

Daraus ergab sich, dass man es hier mit sehr hoch zusammengesetzten Säuren zu thun hat, die ganz der Peroxyprotsäure, wie sie aus dem Eiweiss auf gleiche Weise entsteht, entsprechen. Es ist darin noch der Leimcomplex enthalten, was 1. aus dem Eintreten der Biuretreaction, 2. der Bildung der zu beschreibenden Spaltungsproducte hervorgeht. Der Leimcomplex ist aber hoch oxydirt; denn er ist nicht nur eine starke Säure geworden, sondern spaltet auch mit Basen riesige Mengen Oxalsäure leicht ab.

Mit der Beischaffung von analytischem Materiale habe ich mich hier nicht beschäftiget; das hätte nur bei mühevoller fractionirter Behandlung Aussicht auf einigen Erfolg gehabt, und konnte um so mehr entfallen, als wie ich nun zeigen werde, die Zerspaltung mit Baryt dieselben Producte liefert, die bei gleicher Behandlung aus Eiweiss erhalten werden.

Zersetzung der Säure aus der Bleifällung mit Baryt.

Dieselbe verläuft in zwei Stadien. Es waren dazu verwendet worden 680*g* syrupförmige Säure mit 40·6% Trockenrückstand=276*g*. Nachdem mit Wasser verdünnt und mit Ätzbaryt alkalisch gemacht war, wurde noch so viel Ätzbaryt hinzugefügt, dass im Ganzen 600*g* verbraucht waren. In einer grossen Silberschale am Wasserbade erhitzt, entwickelte sich viel Ammoniak und im Laufe von zwölf Stunden setzte sich ein fast weisses, schweres sandiges Pulver ab, das abfiltrirt und ausgewaschen, sich als Baryumoxalat erwies und 227 *g* wog. Nur kleine Mengen Baryumcarbonat und Spuren von Baryumphosphat waren ihm beigemengt. Daraus rechnet sich, dass über 30% vom Gewichte der ursprünglichen Substanz an Oxalsäure abgespaltet worden

sind. Weiteres Erhitzen am Wasserbade bewirkte weder Ammoniakbildung noch Abscheidung von Oxalat mehr. Befreit man in diesem Stadium der Baryteinwirkung eine Probe mit Kohlensäure von Ätzbaryt, so gibt das erhaltene Filtrat keine Biuretreaction mehr, sondern statt dessen tritt mit essigsaurem Kupfer dunkel-lasurblaue Färbung auf.

Also in allen Stücken zeigt sich vollkommene Übereinstimmung mit der Peroxyprotsäure aus Eiweiss: Abspalten von NH_3 und Oxalsäure, Verlust der Biuret- und Auftreten der blauen Kupferreaction.

Um eine vollständige Spaltung (zweites Stadium) zu erreichen, wurde die vom Baryumoxalat getrennte Flüssigkeit nach weiterem Zusatz von Barythydrat in schmiedeeiserne verschraubare Röhren eingeschlossen und steigend von 120°—190° im Ganzen durch etwa 36 Stunden erhitzt.

Die herausgenommene, theerig und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit wird von einem lehmfärbigen, aus kohlensaurem Baryt, Eisenoxyd und wenig organischer Substanz bestehenden Niederschlag getrennt und dann der Destillation unterworfen, (*A* = Destillat, *B* = Destillationsrückstand).

A. Destillat; wird mit etwas Salzsäure neutralisirt und wieder destillirt (*a* Destillat, *b* Rückstand).

a ist farblos, riecht theerartig und enthält von verlässlich nachweisbaren Körpern nur Pyrrol. Flüssigkeit sowohl als der Dampf färben einen salzsauren Fichtenspan kirschroth. Mit wässeriger Isatinlösung und verdünnter Schwefelsäure oder Eisessig erwärmt, färbt sich eine Probe des Destillates blau, setzt dunkle Flocken ab, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe auflösen. Sublimat gibt mit einigen Tropfen Destillat einen weissen, amorphen Niederschlag, noch bei grosser Verdünnung. Dies sind die Reactionen des Pyrrols. Hingegen konnte nicht mit Sicherheit auch Indol nachgewiesen werden; die Fichtenspanreaction fällt mit der von Pyrrol zusammen, Salpetersäure erzeugt zwar blutrothe Färbung, aber keinen rothen Niederschlag und salzsaure Pikrinlösung fällte keine rothen Nadeln. Indol war also nur in Spuren oder nicht gebildet worden.

Rückstand *b* enthielt Salmiak, einen braunen amorphen Farbstoff (vielleicht Pyrrolroth) und eine kleine Menge einer in ab-

soluten Alkohol übergehenden salzsauren Base, deren wässerige Lösung Holzpapier orange färbte, was auf die Gegenwart von etwas Anilin hinwies, doch trat die Bildung von Sulfat nicht deutlich ein.

B. Der Destillationsrückstand, die Hauptmasse der gebildeten Körper enthaltend, wurde von Ätzbaryt befreit und zur Krystallisation gestellt. Es schied sich bald eine griesige Masse von Leucin ab.

Die dicke, davon mit der Pumpe abgesaugte Mutterlauge wird mit Schwefelsäure genau vom Gesammtbaryt befreit, und vom sauren Filtrat $^1/_3$ abdestillirt (c = Destillat, d = Rückstand).

c. Das Destillat reagirt sauer und gibt nach Behandlung mit kohlensaurem Baryt eine erste, aus kurzen weissen Prismen und lockeren Krusten bestehende Krystallisation (2—3 g) von Baryumacetat (gefunden: 53·55% Ba; berechnet: 53·6%) und eine zweite, viel löslichere, die nach Fettsäure riecht mit 48·7% Ba, was zu Baryumpropionat (= 48·4% Ba) stimmt.

d. Der Retorteninhalt wird zuerst mit Äther ausgeschüttelt der Ätherrückstand bildet einen braunen Syrup, in der bald Kryställchen erschienen, die aus heissem Wasser umkrystallisirt weisse platte Nadeln gaben von den Eigenschaften der Benzoësäure. Sie schmolzen bei 119°, und gaben mit Natronkalk erhitzt Benzol.

Die ausgeätherte braune, saure Flüssigkeit, welche keine Biuretreaction gibt, aber Kupferoxyd mit dunkelblauer Farbe löst, erstarrt in der Winterkälte binnen ein paar Tagen zu einem dicken Brei kleiner, fast mikroskopischer Krystalle von der Gestalt von Weberschiffchen. Wird mit der Pumpe abgesaugt und wiegt in wenig feuchtem Zustande 27 g. Nach Entfärbung mit etwas in der Lösung erzeugten Schwefelbleis werden zwei Krystallisationen erhalten, zuerst harte, weisse Krusten, dann eine lockere Krystallmasse. Die eine enthielt C 41·34; H 6·28 und N 9·41%, die andere C 40·43; H 6·43 und N 9·10% was auf Glutaminsäure hinweist, (berechnet: C 40·81; H 6·12 und N 9·53) womit auch anderen Eigenschaften übereinstimmten.

Aus der von der rohen Glutaminsäure abgesaugten Mutterlauge schied sich nichts mehr aus; sie wurde neuerdings mit Ätzbaryt in Eisenröhren auf 200° erhitzt, und dann wie vorher behandelt,

worauf man noch kleine Mengen der schon genannten Körper aber nichts Neues mehr erhielt.

Zersetzung der organischen Substanz aus der Hg-Fällung mit Baryt.

Die Behandlung war die gleiche wie bei der Bleifällung aber die Zersetzungsproducte waren etwas verschieden, indem zwar zunächst auch viel Ammoniak und Oxalsäure sich abspalteten, dann Pyrrol nachgewiesen wurde, aber es war in dieser Portion keine Benzoësäure zu finden und fast keine Glutaminsäure. Unter den flüchtigen Körpern fand sich viel Propionsäure (gefunden 48·65% Ba), unter den nicht flüchtigen eine viel grössere Menge eines leucinartigen Körpers als bei der Verarbeitung der Bleifällung. Nach dem Umkrystallisiren aus ammoniakhältigem Alkohol bildete dieser völlig weisse, glänzende Flitter mit 11·21 und 11·19% N, was darauf hinweist, dass wie bei der analogen Eiweisszersetzung ein Gemenge (oder eine Verbindung) von Leucin mit Amidovaleriansäure vorlag, denn der Stickstoffgehalt entsprach dem Mittel beider (berechnet 11·32% N).

Hieran schliesse ich noch die kurze Erwähnung eines Versuches bei dem 250 *g* reiner Gelatine nicht in der Kälte, sondern in heisser Lösung mit Permanganat oxydirt wurden. Dabei sind auf 250 *g* Gelatine 1500 *g* Permanganat verbraucht worden. Das Filtrat von Braunstein ist eingeengt, mit Schwefelsäure stark angesäuert und destillirt, hierauf mit Äther ausgeschüttelt worden.

Im Destillat fanden sich Fettsäuren, nach dem Barytgehalt der Krystallisationen vorwiegend Capronsäure. Aus dem Ätherextract krystallisirten Blättchen und grosse harte, weisse Warzen. Beide liessen sich mit Chloroform sehr gut trennen; die Blättchen waren Benzoësäure (Schmelzpunkt 121°), von der gegen 0·8 *g* erhalten wurden, die Warzen waren Bernsteinsäure. Die Substanzen der ausgeätherten Flüssigkeit wurden nicht weiter untersucht.

Wenn man die Ergebnisse der Oxydation des Leims mit jenen vergleicht, die bei Oxydation des Eiweisses gewonnen worden sind, so zeigt sich eine grosse, fast völlige Überein-

stimmung. Es entstehen in beiden Fällen zunächst hoch zusammengesetzte, stark saure Körper, die durch Ätzbaryt in zwei Phasen zerfallen: in der ersten Phase massenhafte Abspaltung von Ammoniak und Oxalsäure, in der zweiten vollständige Zersetzung. Dabei ist nur der Ausfall von einem Zersetzungsproduct zu erwähnen, nämlich von dem als isoglycerinsaurem Baryum bezeichneten Körper, der unter den Zerfallproducten vom Eiweiss gefunden, unter denen des Leims vermisst wurde. Aber ich glaube darauf keinen grossen Werth legen zu sollen, denn bei der eingeschlagenen Behandlung lassen sich die Versuchsbedingungen nicht so ganz scharf einhalten und dann repräsentirt die sogenannte Isoglycerinsäure auf keinen Fall eine so charakteristische Gruppe, dass ihr Auftreten oder ihr Wegfall einen erheblichen Unterschied für die Natur der grossen Moleküle Eiweiss und Leim darstellen könnte. Man kann, da alles Übrige parallel verlief, mit weit mehr Recht sagen, dass bei der genannten Art der Zerlegung Eiweiss und Leim sich gleich verhalten.

Ich will, hier anschliessend, aus den Untersuchungen früherer Bearbeiter das zusammenstellen, was bei Einwirkung anderer Reagentien sich an Ähnlichkeit oder Verschiedenheit zwischen Eiweiss und Leim ergeben hat.

1. Zu den älteren Arbeiten, die bei gleicher Ausführung auf beide Körper ausgedehnt worden sind, gehören die in Liebig's Laboratorium angestellten Untersuchungen von Adolf Schlieper[1] und von G. Guckelberger.[2] Dieselben haben die flüchtigen Zersetzungsproducte der Eiweisskörper und des Leims dargestellt, die bei Einwirkung von Chromsäure oder bei der von Braunstein und Schwefelsäure gewonnen werden. Es sind dabei nur die überdestillirten Substanzen untersucht worden, die dann in zwei Gruppen getrennt wurden, indem man nach Absättigung des Destillates mit kohlensaurem Kalk erst die neutralen, dann auch die sauren Körper aufsammelte. Von nichtsauren sind mehrere Aldehyde der Fettsäuren und Bittermandelöl, von sauren die flüch-

---

[1] Annal. d. Chemie und Pharm. 59. 1.

[2] Daselbst 64. 39.

tigen Säuren bis zur Valeriansäure gefunden worden. Chromsäure oder Braunsteinmischung gaben dasselbe Resultat. Schlieper hat Leim, Guckelberger Eiweissstoffe mit Chromsäure oxydirt. Letzterer äussert sich in seiner Zusammenfassung so: „Wenn man die Zersetzungsproducte des Caseïns durch Chromsäure vergleicht mit denen des Leims, wie sie von Schlieper beschrieben worden sind, so findet man eine überraschende Übereinstimmung in den einzelnen Producten. Die Leimsubstanz, die man in Bezug auf ihre chemische Constitution so sehr verschieden von den Blutbestandtheilen und dem Caseïn betrachtet, weil sie in ihrer percentischen Zusammensetzung einige Abweichungen zeigen, tritt hiernach in eine viel nähere Beziehung zu diesen Substanzen, als vielleicht bisher vermuthet worden ist, in eine Beziehung die auf dem Wege der Elementaranalyse unmöglich ermittelt werden kann, wohl aber möchte dies durch gründliches Studium der Zersetzungsproducte dieser Substanzen geschehen können."

Und weiter: „Vergleicht man die Leimsubstanz in Bezug auf ihren Stickstoffgehalt mit den Blutbestandtheilen und dem Caseïn, so zeigt sich, dass sie dem Fibrin ebenso nahe steht, als das Fibrin dem Albumin oder Käsestoff, so dass es scheinen möchte, als bilde das Fibrin gleichsam ein Übergangsglied von Albumin oder Caseïn zur Leimsubstanz. Diese Meinung gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man die Zersetzungsproducte, welche diese Substanzen durch Braunstein oder Chromsäure liefern, nicht allein nach Qualität, sondern auch den Quantitäten nach vergleicht, in denen die einzelnen Producte von den erwähnten vier Substanzen erhalten werden."

2. Eine andere Parallelreihe von Versuchen mit Leim und Eiweiss ist jene, die Nencki [1] in seiner berühmten Arbeit „Über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas" niedergelegt hat. Es ist verständlich, dass bei einer durch Organismen eingeleiteten Zersetzung die Zersetzungsproducte in weit weniger gleichförmiger Weise auftreten werden, als bei Einwirkung eines anorganischen Mittels, und dass Einsaatverhältnisse, Temperatur und Dauer mächtigen Einfluss haben

[1] Festschrift, Bern 1876. Im Commissionsverlag der J. Dalp'schen Buchhandlung.

werden. Nichtsdestoweniger zeigt sich, dass, wenn man aus Nencki's Versuchen solche von gleich langer Dauer auswählt, die quantitativ bestimmten Zerfallproducte in sehr ähnlichen Mengenverhältnisse erscheinen. Z. B. lieferten nach je viertägiger Pankreasfäulniss:

Gelatine	Eiweiss
9·5 % Ammoniak,	9·6 % Ammoniak,
24·2 „ flüchtige Fettsäuren,	26·9 „ flüchtige Fettsäuren,
12·2 „ Glycocoll,	5·5 „ Leucin,
6·5 „ Kohlensäure,	6·9 „ Kohlensäure.

Hingegen bildete sich bei der Gelatinefäulniss weder Tyrosin noch Indol, und besonders das Nichtauftreten des letzteren hebt Nencki hervor,[1] constatirt aber dann gewissermassen als Ersatz dafür die Auffindung einer sehr wahrscheinlich aromatischen flüchtigen Base der Formel $C_8H_{11}N$, deren Platinsalz analysirt wurde. Ich komme auf diesen Punkt, das Nichtauftreten von Tyrosin und Indol, worin allein eine Differenz zwischen Eiweiss und Leim sich zeigt, noch später zurück.

3. Eine wichtige Arbeit über die Zersetzungsproducte des Eiweisses ist die ausführliche Untersuchung von Schützenberger,[2] welcher auf Eiweisskörper bei hohem Druck überschüssigen Ätzbaryt einwirken liess, dabei quantitativ die von Ammoniak, Oxalsäure, Kohlensäure und Essigsäure gebildeten Mengen bestimmte und dann die im „résidu fixe“ vorkommenden Amidsäuren näher untersuchte. Zusammen mit A. Bourgois[3] unterwarf dann Schützenberger das Glutin (und Chondrin) der gleichen Behandlung, wobei sie fanden, dass die sich bildenden Mengen von Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure, bei den Leimkörpern sowohl, wie bei den Eiweissstoffen gleich sind und etwa den bei Hydratation eines Gemenges von Harnstoff und Oxamid sich ergebenden Verhältnissen entsprechen. Ebenso zeigte das Amidsäurengemenge sowohl aus Eiweiss wie aus Glutin ein Atomverhältniss von Kohlenstoff und Wasserstoff

[1] L. c. S. 29.

[2] Bullet. de la Société chim. T. 23 und T. 24 nach Jahresber. f. Thierchemie 5. S. 290.

[3] Compt. rend. 82, S. 262 und Jahresber. d. Thierchemie 6, S. 29.

wie 2 : 1 und von Stickstoff zu Sauerstoff ungefähr wie 1 : 2, wonach es etwa zu gleichen Theilen, aus Verbindung der Reihen $C_nH_{2n+1}NO_2$ (Leucine) und $C_nH_{2n-1}NO_2$ (Leuceïne), besteht. Überhaupt zeigte sich die Elementar-Zusammensetzung des Amidsäuregemenges bei den einzelnen Versuchen auffallend constant, nur war das bei Eiweiss, Caseïn etc. erhaltene Amidgemenge durchschnittlich ein wenig C reicher und O ärmer als jenes von den Leimkörpern, etwa in dem Verhältniss als von vornherein das Eiweiss C reicher und O ärmer gegen Glutin ist.

Der einzige Unterschied, der auch bei diesen umfassenden Untersuchungen zwischen Leim und den Eiweisskörpern sich ergab, war der, dass das Amidgemenge von Leim frei von Tyrosin war, während das aus Eiweiss Tyrosin enthielt, aber allerdings in wechselnden Verhältnissen. Denn während aus Caseïn 4% Tyrosin erhalten wurden, gab Eiweiss nur wenig über 2% und Fibrin stand in der Mitte. Schützenberger glaubte sogar, dass, da dass Tyrosin nur in geringer und wechselnder Menge in den Eiweisskörpern enthalten sei, seine Anwesenheit bei der Frage nach der Constitution dieser Körper vernachlässiget werden dürfe.

4. Endlich sind noch von Paralleluntersuchungen anzuführen jene, die durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure und Zinnchlorid Hlasiwetz[1] am Caseïn und Horbaczewsky[2] an Albuminoiden (Leim etc.) ausgeführt hat. Am Caseïn sind dabei erhalten worden viel Glutaminsäure, dann Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Ammoniak, während Horbaczewski aus Leim Glutaminsäure, Leucin, Glycocoll und Ammoniak erhielt ohne Asparaginsäure, bezüglich welcher eine Ergänzung von Gäthgens[3] vorliegt, der aus Leim bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure auch Asparaginsäure erhielt. So bleibt wieder nur als Differenz der Ausfall vom Tyrosin beim Leim über.

Fasst man alle diese von verschiedenen Forschern ausgeführten Untersuchungen, bei denen allerdings das Ziel nicht das war, die Zersetzungsproducte vom Eiweiss mit denen vom Leim zu vergleichen, zusammen, so ergibt sich neben vielfachen, zum Theile

---

[1] Ann. Chem. Pharm. Bd. 169, S. 150.

[2] Diese Berichte, Bd. 80. II. Abth.

[3] Jahresber. ü. Thierchemie, Bd. 7, S. 39.

quantitativ hervortretenden Ähnlichkeiten nur der wichtigere und constante Unterschied, dass Tyrosin und Indol nur aus Eiweiss, nicht aus Leim erhalten werden. In diesen Unterschied, namentlich bezüglich des länger bekannten Tyrosins, hat man sich so hineingedacht, dass man kurzweg ihn dahin verallgemeinert hat, der Leim unterscheide sich von den Eiweisskörpern dadurch, dass ihm aromatische Gruppen fehlen.

Wie falsch diese übliche Auffassung ist, ergibt sich aus meinen oben beschriebenen Versuchen, nach welchen in der Kälte oxydirter Leim bei der Einwirkung von Baryt Benzoësäure gibt, kochende Permanganatlösung aber direct diese Säure daraus erzeugt. Übrigens ist der Fund nicht neu, denn schon Ad. Schlieper[1] und G. Guckelberger[2] haben Benzoësäure und Bittermandelöl aus Leim bei der Oxydation erhalten, aber die Thatsache ist den Zeitgenossen völlig abhanden gekommen, wofür ich folgende zwei der erfahrensten Gewährsmänner anführen will.

E. Drechsel theilt in seiner Monographie der „Eiweisskörper"[3] die thierischen Eiweissstoffe in zwei Gruppen: „*A.* Albuminoide; geben bei der Zersetzung aromatische Producte (Tyrosin, Indol, Phenol). *B.* Glutinoide; Eiweisskörper, welche bei der Spaltung keine aromatischen Producte liefern."

Und G. Bunge[4] sagt: „Thatsächlich wissen wir, dass die kohlenstoffreichen Benzolkerne, welche in Form von Tyrosin und anderen Verbindungen aus dem Zerfall der Eiweisskörper hervorgehen, in den leimartigen Substanzen bereits fehlen." Und dann: „Das Fehlen der aromatischen Verbindungen ist der Grund dafür, dass die Leimstoffe die allen Eiweissstoffen gemeinsame Millon'sche Reaction nicht geben."

Wenn der Unterschied vom einseitigen Fehlen der aromatischen Gruppen völlig fallen zu lassen ist,[5] so ist doch thatsächlich die Form verschieden, in der bei gewissen Zersetzungen

---

[1] L. c.

[2] L. c.

[3] Ladenburg's Handwörterbuch 3. Chemie, 3. Bd., S. 551 und 572.

[4] Lehrbuch d. physiol. und pathol. Chemie, Leipzig, F. C. Vogel 1887, S. 60.

[5] Ich habe eine ganze Eprouvette voll Benzoësäure aus Leim.

diese Gruppen austreten; sie thun es beim Leim nicht in Form von Indol oder Tyrosin.

Ich kann aber Material dafür beibringen, dass der Ausfall der genannten beiden Substanzen beim Leim keinen constitutionellen Unterschied zwischen Eiweiss und Leim darzustellen scheint.

Der Unterschied wird zunächst bezüglich des Tyrosins verrückt, wenn man die Oxyprotsulfonsäure mit in Betracht zieht, die bei Überdruck mit Baryt behandelt kein Tyrosin gibt,[1] während Eiweiss gleich behandelt solches liefert,[2] trotzdem Peroxyprotsulfonsäure ein sehr wenig verändertes Eiweiss ist, bei dessen Bildung aus Eiweiss eine aromatische Gruppe überhaupt nicht ausgetreten, sondern nur 3 Percent Sauerstoff eingetreten sind. Die Oxyprotsulfonsäure ist lediglich oxydirtes, sonst completes Eiweiss, und die für das riesige Eiweissmolekül geringfügige Veränderung bewirkt, dass aus ihr kein Tyrosin mehr entsteht, obwohl aromatische Gruppen darin noch enthalten sind, die man aber nur als Benzoësäure herausbekommt.

Der Leim verhält sich schon im nicht oxydirten Zustande so, wie Eiweiss im wenig oxydirten; wollte man in der Bildung von Tyrosin aus Eiweiss und der Nichtbildung aus Leim die Begründung für verschiedene Gruppen in beiden Körpern finden, so müsste man auch die gleiche Verschiedenheit zwischen Eiweiss und seinem nächsten Abkömmling der Oxyprotsulfonsäure annehmen, woran nicht zu denken ist.

Ich habe in meiner ersten Abhandlung l. c. eine vorläufige theoretische Erklärung dafür zu geben versucht, wie es kommen könne, dass die Peroxyprotsäure kein Tyrosin mehr liefert. Thatsächlich ist, dass Leim sich so verhält, wie oxydirtes Eiweiss.

Dasselbe gilt auch bezüglich des Indols; Eiweiss liefert es, Leim liefert es nicht, und oxydirtes Eiweiss liefert es auch nicht. Ich habe schon in meiner ersten Abhandlung einen vergleichenden Fäulnissversuch mit Eiweiss und Oxyprotsulfonsäure beschrieben, nach Art der von Nencki angestellten Fäulnissversuche mit Pankreas. Dort heisst es: Im Destillate vom gefaulten Eiweiss

---

[1] Maly, Diese Berichte 91. II. Abth., Feb. 1885.

[2] Schützenberger. l. c.

waren mit Bromwasser und Millon'schem Reagens intensive Reactionen auf Phenol und mit salpetriger Salpetersäure starke, rothe Fällung von salpetersaurem Nitrosoindol zu erhalten; im Destillate von gefaulter Oxyprotsulfonsäure war keine Spur von beiden. Das Auftreten von Indol ist daher gleichfalls nichts, was den Leim von den sogenannten Eiweisskörpern specifisch unterscheidet, weil Eiweiss vorher mässig oxydirt auch kein Indol mehr gibt.

Alle vorstehenden Erörterungen summirend, möchte ich sagen: aus den bei den verschiedensten Einwirkungen erhaltenen Zersetzungsproducten lässt sich kein wichtigerer und bestimmt fassbarer Unterschied zwischen Eiweiss im engeren Sinne und Leim herausfinden. Der Leim ist so gut ein Eiweiss- (oder Proteïnkörper) wie Fibrin oder Caseïn. Eine Gruppirung in eigentliche Eiweisstoffe und Albuminoïde hat keine Berechtigung; die Oxyprotsulfonsäure bildet die deutlichste Brücke. Die Eigenschaft Gallerten zu bilden, kommt mehreren Gliedern zu; der geringe Schwefelgehalt und die Eigenschaft mit alkalischer Bleilösung kein Schwefelblei zu liefern, kommt neben dem Leim auch dem Legumin zu.

III. SITZUNG VOM 24. JÄNNER 1889.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine in Gemeinschaft mit Prof. Dr. P. Salcher in Fiume ausgeführte Arbeit: „Über die in Pola und Meppen angestellten ballistisch-photographischen Versuche."

Das c. M. Herr Prof. Rich. Maly in Prag übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Zur Kenntniss der sogenannten Senfölessigsäure und der Rhodaninsäure", von Rudolph Andreasch, Lehrer an der k. k. Staatsoberrealschule in Währing (Wien).

2. „Über eine neue Synthese der Rhodaninsäure", von Julian Freydl, Assistenten an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich übersendet eine Abhandlung des Lehramtscandidaten Emil Kohl in Wien: „Über die Lemniscatentheilung."

Herr Prof. P. C. Puschl, Capitularpriester in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung: „Über die specifische Wärme und die inneren Kräfte der Flüssigkeiten."

Herr Ludwig Grossmann in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches die Aufschrift führt: „Allgemeine Integration der linearen Differentialgleichungen höherer Ordnung."

Das w. M. Herr Hofrath J. Schmarda überreicht eine Abhandlung von Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, betitelt: Beiträge zur Systematik der Phytopten."

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Regierungsrathes Prof. Dr. F. Mertens in Graz, unter dem Titel: Beweis der Darstellbarkeit irgend eines ganzen invarianten Gebildes einer binären Form als ganze Function einer geschlossenen Anzahl solcher Gebilde."

Ferner überreicht Herr Prof. Weyr eine Abhandlung von Dr. Friedrich Dingeldey in Darmstadt: „Über einen neuen topologischen Process und die Entstehungsbedingungen einfacher Verbindungen und Knoten in gewissen geschlossenen Flächen."

Das w. M. Herr Prof. A. Lieben überreicht drei im chemischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchungen unter dem gemeinschaftlichen Titel: „Zur Constitution der Chinaalkaloide".

1. „Über das Chinin", von Prof. Dr. Zd. H. Skraup.

2. „Über das Cinchonidin", von phil. cand. Hans Schniderschitsch.

3. „Über das Chinidin", von Dr. Julius Würstl.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine von Herrn Dr. F. Anton, Adjunct des astronomisch-meteorologischen Observatoriums in Triest, ausgeführte Breitenbestimmung jenes Institutes.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. Karl Exner: „Über eine Consequenz des Fresnel-Huyghens'schen Principes."

Herr Dr. B. Igel, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über die associirten Formen und deren Anwendung in der Theorie der Gleichungen."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

K. k. Ackerbau-Ministerium, Die Forste der in Verwaltung des k. k. Ackerbau-Ministeriums stehenden Staats- und Fondsgüter. Im Auftrage des Ministers dargestellt vom k. k. Forstrathe Carl Schneider. II. Theil. Wien, 1889; 4°.

Zur Constitution der Chinaalkaloide.

II. Mittheilung.

Das Chinin

von

Zd. H. Skraup

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Vor einigen Monaten habe ich als erste Mittheilung eine Untersuchung über das Cinchonin veröffentlicht[1], deren wesentlichstes Ergebniss der Nachweis ist, dass die „zweite" Hälfte dieses Alkaloides sicher keinen Chinolinring, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach einen Pyridinring enthält. Letztere Annahme lässt sich mit dem bisher gekannten Verhalten des Cincholoipons und der Cincholoiponsäure[2] in gute Übereinstimmung bringen, muss aber durch weitere Versuche noch erprobt werden, die bei der Schwierigkeit, die genannten Abkömmlinge der „zweiten" Cinchoninhälfte in grösseren Mengen zu beschaffen, nur langsam fortschreiten.

Gegenstand dieser zweiten Mittheilung sind Versuche mit dem Chinin, die sich gleichfalls mit der „zweiten" Hälfte des Alkaloides befassen, das bekanntlich mit Chromsäure oxydirt in Chininsäure [illegible] und in stickstoffhaltige Producte zerfällt, auf deren Ähnlichkeit mit jenen aus Cinchonin ich schon vor vielen

---

[1] [illegible]

[2] [illegible] der ersten Mittheilung [illegible]

Jahren aufmerksam gemacht habe.[1] In der That ist schon früher wie beim Cinchonin eine Zerlegung des mit Basen, wie Bleioxyd gesättigten „Chininsyrups" in einen alkohollöslichen und einen unlöslichen Antheil gelungen, welch' letzterer ein Gemisch von Salzen der Chininsäure, der Tricarbopyridinsäure und einer amorphen stickstoffhältigen Säure ist. Die Reindarstellung der nicht krystallisirenden Säure oder eines ihrer Salze ist auch dann nicht gelungen, als alle beim Cinchonin gemachten Erfahrungen zur Verfügung standen, es wurde von ihr endlich ganz abgesehen, als sich zeigte, dass die Oxydation des Chitenins[2] unschwer ein krystallisirendes Product liefert, welches mit der amorph gebliebenen Säure zweifellos ident ist.

Dafür hat sich der alkohollösliche Theil des Chininsyrups nach Methoden, wie sie beim Cinchonin erprobt worden sind, auf krystallisirende Substanzen verarbeiten lassen, von denen zum Schlusse die Rede sein wird.

Es sei daran erinnert, dass das Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4$ bei vorsichtiger Oxydation des Chinins mit Kaliumpermanganat neben Ameisensäure entsteht. Das Chitenin habe ich in derselben Art dargestellt, wie es in der schon citirten Mittheilung beschrieben steht.

Seinen Eigenschaften sei zugefügt, dass der Schmelzpunkt, der gleichzeitig Zersetzungspunkt ist, von der Schnelligkeit, mit der das Bad erwärmt wird, abhängt, und bei langsamem Erhitzen viel niedriger, meist um 265, mitunter auch 240, und nur bei sehr raschem Erhitzen bei 286 uncorr. gefunden wird. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Alkaloid enthält meist eine Verunreinigung, die die leichte Trübung der Lösungen verursacht, alle Filter passirt, aber leicht zu entfernen ist, wenn man in mässiger Wärme in Ammoniak löst, die klar filtrirte Lösung mit Kohlendioxyd fällt und den Process wiederholt.

Phenylhydrazin wirkt auf Chitenin nicht ein, sowohl die Fischer'sche Mischung als auch reines Phenylhydrazin bei erhöhtem Druck lassen es vollständig unverändert.

[1] Diese Sitzungsber. II. Abth., Bd. 84. S. 626.

[2] „ „ „ „ Bd. 80. Juliheft.

Essigsäureanhydrid und Chloracetyl wirken ein. Das mit letzterem Reagens erhaltene Einwirkungsproduct ist das amorphe Chlorhydrat einer amorphen, in Kalilauge nicht löslichen Base, deren Chloroplatinat gleichfalls nicht krystallisirt und durch fractionirte Fällung erzeugt ein gelbrothes Pulver, nicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure löslich, vorstellt.

Bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verliert es 5·55 Proc. H_2O.

0·2484 g Trockensubstanz gaben 0·2881 g CO_2, 0,0756 g H_2O und 0·0626 g Pt.

Gefunden	Berechne für $C_{19}H_{2}(C_2H_3O)N_2O_4H_2PtCl_6$
C...31·63	31·73
H... 3·38	3·27
Pt...25·20	24·59

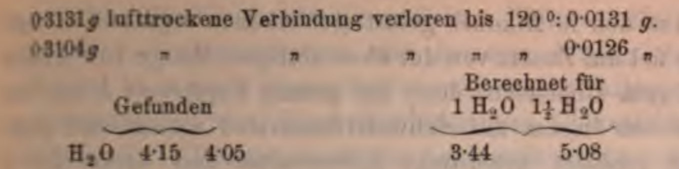
Der Trockenverlust entspricht einem Krystallwassergehalt von $2^1/_2$ Mol. für welche sich 5.36 Proc. berechnen.

Mit Natriumamalgam in verdünnt schwefelsaurer Lösung behandelt, nimmt das Chitenin Wasserstoff auf und verwandelt sich in eine amorphe in Wasser spielend leicht, in Alkohol nicht lösliche Base, deren Lösungen intensiv gelb gefärbt sind, die aber kein einfaches Additionsproduct ist. Ebenso schwer verständlich blieb die Zusammensetzung des gleichfalls amorphen Productes, das die Behandlung mit Jodäthyl und Kalilauge liefert.

Durch Erhitzen (19 Stunden auf 100°) von Chitenin mit dem 15fachen Gewicht bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure entsteht ein in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Bromwasserstoffsäure schwieriger lösliches Salz, das weisse Nädelchen bildet. Es enthält Krystallwasser, das bei 120° völlig entweicht.

0.3001 g Trockensubstanz gaben 0.4896 g CO_2 und 0.1334 g H_2O
0.2956 g " " 0.2220 g Ag. Br.

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_4(HBr)_2$
C...44·45	43·23
H... 4·93	4·76
Br...31·95	31·74



0·3131 *g* lufttrockene Verbindung verloren bis 120°: 0·0131 *g*.
0·3104 *g* „ „ „ „ „ 0·0126 „

	Gefunden		Berechnet für	
			1 H_2O	$1\frac{1}{2}$ H_2O
H_2O	4·15	4·05	3·44	5·08

Natriumcarbonat scheidet aus dem Salz ein Krystallpulver ab, das den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Chitenins besitzt.

Oxydation des Chitenins.

Wie besondere Versuche gezeigt haben, greift Kaliumpermanganat das Cinchotenin schwierig an, lässt auch bei energischer Behandlung beträchtliche Mengen ganz unverändert, und liefert Oxydationsproducte, die schwer zu reinigen und krystallisirt zu erhalten sind. Beim Chitenin war ein besserer Erfolg wenig wahrscheinlich, darum wurde von vorneherein zur weiteren Spaltung Chromsäure verwendet.

Auf zehn Theile lufttrockenes Chitenin, die mit 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure in 200 Theilen Wasser gelöst sind, verwendet man eine Lösung von 20 *g* Chromsäure in 40 Wasser, die man unter Kochen portionenweise zusetzt; unter lebhafter Kohlensäureentwicklung tritt nach etwa $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen fast Reingrünfärbung ein. Der letzte Rest Chromsäure wird durch Schwefeldioxyd reduzirt. Die Oxydationsflüssigkeit enthält flüchtige Säuren nur in Spuren, an Äther gibt sie nur etwas Chininsäure ab, beim Destilliren im Dampfstrome geht ein weisser krystallisirter Körper in Form wolliger Fäden über, dessen Menge aber nicht einmal für die flüchtigste Untersuchung genügte.

Die Verarbeitung der grünen Lösung erfolgt zunächst am einfachsten derart, wie ich es für die Gewinnung der Chininsäure vorgeschrieben habe, das ist durch Eingiessen in stark überschüssige Kalilauge, Fällung des Chromhydroxydes durch Kochen und Abscheidung des Kaliumsulfate[1] aus den mit Schwefelsäure neutralisirten Filtraten und Waschwässern durch Auskrystallisiren und schliesslich vermittelst Alkohol.

---

[1] Das Kaliumsulfat enthielt organische Substanz, die durch Kochen mit Alkohol nicht zu entfernen, schliesslich als unverändertes Chitenin zu erkennen war.

Aus den in Alkohol gelöst gebliebenen organischen Kalisalzen fiel auf Zusatz von der eben nöthigen Menge von Kupfervitriol (ein Überschuss löst) ein grünes Kupfersalz A aus. Das Filtrat von diesem mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft scheidet neuerdings Kaliumsulfat und neben diesem kleine Mengen von Chininsäure ab. Die Mutterlauge dieser Krystallisation ist durch Ansäuren mit Schwefelsäure und Fällen mit Alkohol von Kali befreit, dann durch Kochen mit Barymhydroxyd in das Barytsalz übergeführt worden, und letzteres das in starkem Alkohol unlöslich ist, durch wiederholtes Ausfällen aus wässriger Lösung, und durch analoge Behandlung der aus den alkoholischen Flüssigkeiten beim Eindampfen zurückbleibenden Fractionen von einer kleinen Menge eines alkohollöslichen Körpers B getrennt worden.

Das in Alkohol nicht, in Wasser leicht lösliche Barytsalz habe ich in das Bleisalz verwandelt, das dieselbe Löslichkeit besitzt, dieses nochmals durch Ausfällen aus wässriger Lösung vermittelst Alkohol wiederholt gereinigt und dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Der so erhaltene amorphe Syrup C krystallisirte in keiner Weise.

Das Kupfersalz A ist ein Gemisch von Salzen der Chininsäure und der Tricarbopyridinsäure. Nach dem Lösen in Salzsäure, Ausfällen mit Schwefelwasserstoff und starkem Concentriren scheidet sich erstere als Salzsäureverbindung ab, die in bekannter Weise gereinigt und dann mit Wasser zerlegt, reine Chininsäure abspaltet, die alle charakteristischen Eigenschaften besitzt.

Eine Elementaranalyse bestätigte zum Überflusse die Identität mit Chininsäure.

[illegible] H_2O

Gefunden		Berechnet für [illegible]	
C	[illegible]		[illegible]
H	[illegible]		[illegible]

Die braune Mutterlauge des Chininsäure-Chlorhydrates mit Bleicarbonat gekocht [illegible] ein in kaltem Wasser sehr schwierig lösliches organisches Bleisalz. Die aus dem Gemisch mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure

krystallisirt allmälig in wenig gefärbten Blättern, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblos werden und nach allen Eigenschaften mit der Tricarbopyridinsäure identisch ist, die durch Oxydation von Chinaalkaloiden und einigen ihrer Spaltungsproducte dargestellt wurde.

0·2365*g* verloren bei 100°: 0·0281*g* H_2O und gaben dann 0·3458*g* CO_2 und 0·0501*g* H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6$
C..45·25	45·49
H.. 2·67	2·37
	Berechnet für $1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O 11·88	11·34

Die alkohollösliche Fraction B enthält kleine Mengen Chininsäure, sowie der unter C beschriebenen Säure, ausserdem eine Substanz, die ein schwer lösliches Golddoppelsalz gibt, sie war aber im ganzen zu gering, um eine genauere Untersuchung zu gestatten.

Der Syrup C beträgt etwa 25 Procent vom Gewichte des oxydirten Chitenins. Der Hauptbestandtheil desselben wird krystallisirt erhalten, wenn der Syrup warm mit etwas concentrirter Salzsäure verrieben und nach dem Erkalten ein Stäubchen vom Chlorhydrat der Cincholoiponsäure aus Cinchonin eingeworfen wird. Die Krystallisation ist bei sehr grosser Concentration langsamer als bei geringerer, im ersteren Falle liefert sie kleine Krystalle, von denen die Mutterlauge auch beim Absaugen schwer zu trennen ist, im letzteren gut ausgebildete Prismen oder Tafeln, von denen leicht abgegossen werden kann.

Die Mutterlauge gibt beim Stehen über Schwefelsäure noch eine zweite Krystallisation, die mit der ersten identisch ist, weitere Anschüsse entstehen, wenn man die nicht mehr krystallisirenden Laugen wieder in das Bleisalz verwandelt dieses, nochmals durch häufiges Ausfällen mit Alkohol reinigt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und wie früher beschrieben, in die Salzsäureverbindung verwandelt.

Die Krystalle sind in kaltem Wasser sehr leicht, ebenso in Alkohol löslich, schwieriger in Salzsäure, am wenigsten in einem

III. SITZUNG VOM 24. JÄNNER 1889.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine in Gemeinschaft mit Prof. Dr. P. Salcher in Fiume ausgeführte Arbeit: „Über die in Pola und Meppen angestellten ballistisch-photographischen Versuche."

Das c. M. Herr Prof. Rich. Maly in Prag übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Zur Kenntniss der sogenannten Senfölessigsäure und der Rhodaninsäure", von Rudolph Andreasch, Lehrer an der k. k. Staatsoberrealschule in Währing (Wien).

2. „Über eine neue Synthese der Rhodaninsäure", von Julian Freydl, Assistenten an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich übersendet eine Abhandlung des Lehramtscandidaten Emil Kohl in Wien: „Über die Lemniscatentheilung."

Herr Prof. P. C. Puschl, Capitularpriester in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung: „Über die specifische Wärme und die inneren Kräfte der Flüssigkeiten."

Herr Ludwig Grossmann in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches die Aufschrift führt: „Allgemeine Integration der linearen Differentialgleichungen höherer Ordnung."

Das w. M. Herr Hofrath J. Schmarda überreicht eine Abhandlung von Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, betitelt: Beiträge zur Systematik der Phytopten."

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Regierungsrathes Prof. Dr. F. Mertens in Graz, unter dem Titel: Beweis der Darstellbarkeit irgend eines ganzen invarianten Gebildes einer binären Form als ganze Function einer geschlossenen Anzahl solcher Gebilde."

Ferner überreicht Herr Prof. Weyr eine Abhandlung von Dr. Friedrich Dingeldey in Darmstadt: „Über einen neuen topologischen Process und die Entstehungsbedingungen einfacher Verbindungen und Knoten in gewissen geschlossenen Flächen."

Das w. M. Herr Prof. A. Lieben überreicht drei im chemischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchungen unter dem gemeinschaftlichen Titel: „Zur Constitution der Chinaalkaloide".

1. „Über das Chinin", von Prof. Dr. Zd. H. Skraup.

2. „Über das Cinchonidin", von phil. cand. Hans Schniderschitsch.

3. „Über das Chinidin", von Dr. Julius Würstl.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine von Herrn Dr. F. Anton, Adjunct des astronomisch-meteorologischen Observatoriums in Triest, ausgeführte Breitenbestimmung jenes Institutes.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. Karl Exner: „Über eine Consequenz des Fresnel-Huyghens'schen Principes."

Herr Dr. B. Igel, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über die associirten Formen und deren Anwendung in der Theorie der Gleichungen."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

K. k. Ackerbau-Ministerium, Die Forste der in Verwaltung des k. k. Ackerbau-Ministeriums stehenden Staats- und Fondsgüter. Im Auftrage des Ministers dargestellt vom k. k. Forstrathe Carl Schneider. II. Theil. Wien, 1889; 4°.

Zur Constitution der Chinaalkaloide.

(II. Mittheilung.)

Das Chinin

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Vor einigen Monaten habe ich als erste Mittheilung eine Untersuchung über das Chinchonin veröffentlicht[1] deren wesentlichstes Ergebnis der Nachweis ist, dass die „zweite" Hälfte dieses Alkaloides sicher keinen Chinolinring, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach einen Piperidinring enthält. Letztere Annahme lässt sich mit dem bisher gekannten Verhalten des Cincholoipons und der Cincholoiponsäure[2] in gute Übereinstimmung bringen, muss aber durch weitere Versuche noch erprobt werden, die bei der Schwierigkeit, die genannten Abkömmlinge der „zweiten" Cinchoninhälfte in grösseren Mengen zu beschaffen, nur langsam fortschreiten.

Gegenstand dieser zweiten Mittheilung sind Versuche mit dem Chinin, die sich gleichfalls mit der „zweiten" Hälfte des Alkaloids befassen, das bekanntlich mit Chromsäure oxydirt in Chininsäure $C_{11}H_9NO_3$ und in syrupöse Producte zerfällt, auf deren Ähnlichkeit mit jenen aus Cinchonin ich schon vor vielen

---

[1] Monatshefte f. Chemie, 1888. Juliheft.

[2] Abgeleitet von τὸ λοιπὸν der Rest; in der ersten Mittheilung steht unliebsamer Weise consequent Cincholeupon und Cincholeuponsäure.

Jahren aufmerksam gemacht habe.[1] In der That ist schon früher wie beim Cinchonin eine Zerlegung des mit Basen, wie Bleioxyd gesättigten „Chininsyrups“ in einen alkohollöslichen und einen unlöslichen Antheil gelungen, welch' letzterer ein Gemisch von Salzen der Chininsäure, der Tricarbopyridinsäure und einer amorphen stickstoffhältigen Säure ist. Die Reindarstellung der nicht krystallisirenden Säure oder eines ihrer Salze ist auch dann nicht gelungen, als alle beim Cinchonin gemachten Erfahrungen zur Verfügung standen, es wurde von ihr endlich ganz abgesehen, als sich zeigte, dass die Oxydation des Chitenins[2] unschwer ein krystallisirendes Product liefert, welches mit der amorph gebliebenen Säure zweifellos ident ist.

Dafür hat sich der alkohollösliche Theil des Chininsyrups nach Methoden, wie sie beim Cinchonin erprobt worden sind, auf krystallisirende Substanzen verarbeiten lassen, von denen zum Schlusse die Rede sein wird.

Es sei daran erinnert, dass das Chitenin $C_{19}H_{22}N_2O_4$ bei vorsichtiger Oxydation des Chinins mit Kaliumpermanganat neben Ameisensäure entsteht. Das Chitenin habe ich in derselben Art dargestellt, wie es in der schon citirten Mittheilung beschrieben steht.

Seinen Eigenschaften sei zugefügt, dass der Schmelzpunkt, der gleichzeitig Zersetzungspunkt ist, von der Schnelligkeit, mit der das Bad erwärmt wird, abhängt, und bei langsamem Erhitzen viel niedriger, meist um 265, mitunter auch 240, und nur bei sehr raschem Erhitzen bei 286 uncorr. gefunden wird. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Alkaloid enthält meist eine Verunreinigung, die die leichte Trübung der Lösungen verursacht, alle Filter passirt, aber leicht zu entfernen ist, wenn man in mässiger Wärme in Ammoniak löst, die klar filtrirte Lösung mit Kohlendioxyd fällt und den Process wiederholt.

Phenylhydrazin wirkt auf Chitenin nicht ein, sowohl die Fischer'sche Mischung als auch reines Phenylhydrazin bei erhöhtem Druck lassen es vollständig unverändert.

---

[1] Diese Sitzungsber. II. Abth., Bd. 84. S. 626.

[2] „ „ „ „ Bd. 80. Juliheft.

Essigsäureanhydrid und Chloracetyl wirken ein. Das mit letzterem Reagens erhaltene Einwirkungsproduct ist das amorphe Chlorhydrat einer amorphen, in Kalilauge nicht löslichen Base, deren Chloroplatinat gleichfalls nicht krystallisirt und durch fractionirte Fällung erzeugt ein gelbrothes Pulver, nicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure löslich, vorstellt.

Bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verliert es 5·55 Proc. H_2O.

0·2484 *g* Trockensubstanz gaben 0·2881 *g* CO_2, 0.0756 *g* H_2O und 0·0626 *g* Pt.

Gefunden	Berechne für $C_{19}H_2(C_2H_3O)N_2O_4H_2PtCl_6$
C..31·63	31·73
H.. 3·38	3·27
Pt..25·20	24·59

Der Trockenverlust entspricht einem Krystallwassergehalt von $2^1/_2$ Mol. für welche sich 5.36 Proc. berechnen.

Mit Natriumamalgam in verdünnt schwefelsaurer Lösung behandelt, nimmt das Chitenin Wasserstoff auf und verwandelt sich in eine amorphe in Wasser spielend leicht, in Alkohol nicht lösliche Base, deren Lösungen intensiv gelb gefärbt sind, die aber kein einfaches Additionsproduct ist. Ebenso schwer verständlich blieb die Zusammensetzung des gleichfalls amorphen Productes, das die Behandlung mit Jodäthyl und Kalilauge liefert.

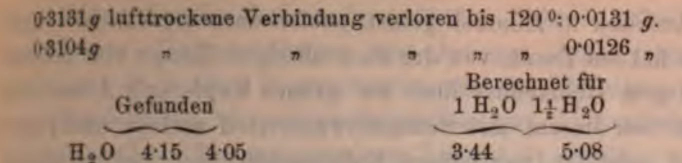
Durch Erhitzen (19 Stunden auf 100°) von Chitenin mit dem 15fachen Gewicht bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure entsteht ein in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Bromwasserstoffsäure schwieriger lösliches Salz, das weisse Nädelchen bildet.

Es enthällt Krystallwasser, das bei 120° völlig entweicht.

0.3001 *g* Trockensubstanz gaben 0.4896 *g* CO_2 und 0.1334 *g* H_2O
0.2956 *g* " " 0.2220 *g* Ag. Br.

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O_4(HBr)_2$
C..44·48	45·23
H.. 4·93	4·76
Br. 31·95	31·74

0·3131 *g* lufttrockene Verbindung verloren bis 120°: 0·0131 *g*.
0·3104 *g* „ „ „ „ „ 0·0126 „



Gefunden			Berechnet für 1 H_2O	Berechnet für $1\frac{1}{2}$ H_2O
H_2O	4·15	4·05	3·44	5·08

Natriumcarbonat scheidet aus dem Salz ein Krystallpulver ab, das den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften des Chitenins besitzt.

Oxydation des Chitenins.

Wie besondere Versuche gezeigt haben, greift Kaliumpermanganat das Cinchotenin schwierig an, lässt auch bei energischer Behandlung beträchtliche Mengen ganz unverändert, und liefert Oxydationsproducte, die schwer zu reinigen und krystallisirt zu erhalten sind. Beim Chitenin war ein besserer Erfolg wenig wahrscheinlich, darum wurde von vorneherein zur weiteren Spaltung Chromsäure verwendet.

Auf zehn Theile lufttrockenes Chitenin, die mit 30 Theilen concentrirter Schwefelsäure in 200 Theilen Wasser gelöst sind, verwendet man eine Lösung von 20 *g* Chromsäure in 40 Wasser, die man unter Kochen portionenweise zusetzt; unter lebhafter Kohlensäureentwicklung tritt nach etwa $1^1/_2$ stündigem Kochen fast Reingrünfärbung ein. Der letzte Rest Chromsäure wird durch Schwefeldioxyd reduzirt. Die Oxydationsflüssigkeit enthält flüchtige Säuren nur in Spuren, an Äther gibt sie nur etwas Chininsäure ab, beim Destilliren im Dampfstrome geht ein weisser krystallisirter Körper in Form wolliger Fäden über, dessen Menge aber nicht einmal für die flüchtigste Untersuchung genügte.

Die Verarbeitung der grünen Lösung erfolgt zunächst am einfachsten derart, wie ich es für die Gewinnung der Chininsäure vorgeschrieben habe, das ist durch Eingiessen in stark überschüssige Kalilauge, Fällung des Chromhydroxydes durch Kochen und Abscheidung des Kaliumsulfate[1] aus den mit Schwefelsäure neutralisirten Filtraten und Waschwässern durch Auskrystallisiren und schliesslich vermittelst Alkohol.

[1] Das Kaliumsulfat enthielt organische Substanz, die durch Kochen mit Alkohol nicht zu entfernen, schliesslich als unverändertes Chitenin zu erkennen war.

Aus den in Alkohol gelöst gebliebenen organischen Kalisalzen fiel auf Zusatz von der eben nöthigen Menge von Kupfervitriol (ein Überschuss löst) ein grünes Kupfersalz A aus. Das Filtrat von diesem mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft scheidet neuerdings Kaliumsulfat und neben diesem kleine Mengen von Chininsäure ab. Die Mutterlauge dieser Krystallisation ist durch Ansäuren mit Schwefelsäure und Fällen mit Alkohol von Kali befreit, dann durch Kochen mit Barymhydroxyd in das Barytsalz übergeführt worden, und letzteres das in starkem Alkohol unlöslich ist, durch wiederholtes Ausfällen aus wässriger Lösung, und durch analoge Behandlung der aus den alkoholischen Flüssigkeiten beim Eindampfen zurückbleibenden Fractionen von einer kleinen Menge eines alkohollöslichen Körpers B getrennt werden.

Das in Alkohol nicht, in Wasser leicht lösliche Barytsalz habe ich in das Bleisalz verwandelt, das dieselbe Löslichkeit besitzt, dieses nochmals durch Ausfällen aus wässriger Lösung vermittelst Alkohol wiederholt gereinigt und dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Der so erhaltene amorphe Syrup C krystallisirte in keiner Weise.

Das Kupfersalz A ist ein Gemisch von Salzen der Chininsäure und der Tricarbopyridinsäure. Nach dem Lösen in Salzsäure, Ausfüllen mit Schwefelwasserstoff und starkem Concentriren scheidet sich erstere als Salzsäureverbindung ab, die in bekannter Weise gereinigt und dann mit Wasser zerlegt, reine Chininsäure abspaltet, die alle charakteristischen Eigenschaften besitzt.

Eine Elementaranalyse bestätigte zum Überflusse die Identität mit Chininsäure.

0·1731 *g* bei 100° getrocknet, geben 0·4115 *g* CO_2 und 0·0770 *g* H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_9NO_3$
C . . 64·81	65·02
H . . 5·02	4·43

Die braune Mutterlauge des Chininsäure-Chlorhydrates mit Bleicarbonat gekocht, liefert neben Bleichlorid ein in kaltem Wasser sehr schwierig lösliches organisches Bleisalz. Die aus dem Gemisch mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure

krystallisirt allmälig in wenig gefärbten Blättern, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblos werden und nach allen Eigenschaften mit der Tricarbopyridinsäure identisch ist, die durch Oxydation von Chinaalkaloiden und einigen ihrer Spaltungsproducte dargestellt wurde.

0·2365 g verloren bei 100°: 0·0281 g H_2O und gaben dann 0·3458 g CO_2 und 0·0501 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6$
C. . 45·25	45·49
H. . 2·67	2·37
	Berechnet für $1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O 11·88	11·34

Die alkohollösliche Fraction B enthält kleine Mengen Chininsäure, sowie der unter C beschriebenen Säure, ausserdem eine Substanz, die ein schwer lösliches Golddoppelsalz gibt, sie war aber im ganzen zu gering, um eine genauere Untersuchung zu gestatten.

Der Syrup C beträgt etwa 25 Procent vom Gewichte des oxydirten Chitenins. Der Hauptbestandtheil desselben wird krystallisirt erhalten, wenn der Syrup warm mit etwas concentrirter Salzsäure verrieben und nach dem Erkalten ein Stäubchen vom Chlorhydrat der Cincholoiponsäure aus Cinchonin eingeworfen wird. Die Krystallisation ist bei sehr grosser Concentration langsamer als bei geringerer, im ersteren Falle liefert sie kleine Krystalle, von denen die Mutterlauge auch beim Absaugen schwer zu trennen ist, im letzteren gut ausgebildete Prismen oder Tafeln, von denen leicht abgegossen werden kann.

Die Mutterlauge gibt beim Stehen über Schwefelsäure noch eine zweite Krystallisation, die mit der ersten identisch ist, weitere Anschüsse entstehen, wenn man die nicht mehr krystallisirenden Laugen wieder in das Bleisalz verwandelt dieses, nochmals durch häufiges Ausfällen mit Alkohol reinigt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und wie früher beschrieben, in die Salzsäureverbindung verwandelt.

Die Krystalle sind in kaltem Wasser sehr leicht, ebenso in Alkohol löslich, schwieriger in Salzsäure, am wenigsten in einem

Gemisch von gleichen Raumtheilen Alkohol und concentrirter Salzsäure, mit welchem sie fast ohne Verlust gewaschen werden können.

Die Substanz ist chlorhältig, krystallwasserfrei und schmilzt bei 193—194° unter Gasentwicklung.

0·1494 *g* gaben 0·2355 *g* CO_2 und 0·0806 *g* H_2O
0·1103 *g* „ 0·0712 *g* AgCl

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{15}NO_4HCl$
C....42·88	42·95
H.... 5·99	6·26
Cl...15·88	15·88

Zusammensetzung und Eigenschaften sind also gleich wie beim Chlorhydrat der Cincholoiponsäure.

Auch die aus dem Chlorhydrat abgeschiedene freie Säure ist chemisch völlig identisch mit der Cincholoiponsäure.

Die Abscheidung geschah durch Zufügen von etwas mehr als der berechneten Menge Silberoxyd und Ausfällen des Silberüberschusses mit sehr verdünnter Salzsäure, was bei einiger Geduld das beste Verfahren ist.

Das Filtrat von Chlorsilber bis zur Consistenz eines dünnen Syrups gedampft, scheidet in der Regel schon nach wenig Stunden grosse verwachsene Krystalle der freien Säure aus.

Wenn aber, wie einmal infolge eines Versehens geschah, die Lösung am Wasserbade trocken dampft und noch einige Zeit darüber heiss steht, krystallisirt die Säure nicht. Alkohol fällt sie aus der wässrigen Lösung amorph aus und alle Versuche Krystallisation anzuregen, scheiterten. Selbst nach dem Lösen in Salzsäure blieb die Substanz amorph und erst nach einigen Wochen, als Krystalle des Chlorhydrates eingeführt wurden, begann allmälig Krystallisation, bis nach weiterem langen Stehen der Schaaleninhalt völlig erstarrte.

Diese Thatsache ist wohl geeignet zu erklären, warum so viele der früheren Versuche, die Cincholoiponsäure und ihr Chlorhydrat zum Krystallisiren zu bringen, gescheitert sind.

Die krystallisirte Säure ist von der aus Cinchonin dargestellten nicht zu unterscheiden, in Wasser ebenso leicht löslich

wie diese; absoluter Alkohol löst sie gar nicht, und aus sehr concentrirter wässriger Lösung fällt sie auf Zusatz von Weingeist aus; dasselbe Verhalten zeigt auch die Substanz aus Cinchonin.

Der Schmelzpunkt beider Säuren ist identisch, er wurde mit wiederhollt umkrystallisirter Substanz etwas höher als früher gefunden, nämlich mit 126—127 bei der wasserhältigen und mit 225—226 bei der wasserfreien Verbindung.

0·2038 *g* lufttrockene Substanz verloren bis 125° getrocknet 0.0172*gr* H_2O.

0·1866*g* Trockensubstanz gaben 0·3524*g* CO_2 und 0·1202*g* H_2O.

Berechnet für $C_8H_{13}NO_4+H_2O$	Gefunden
H_2O....8·77	8.44

Berechnet für $C_8H_{13}NO_4$	Gefunden
C....51·33	51·51
H.... 6·95	7·15

Die freie Säure eignet sich trotz der Grösse ihrer Krystalle nicht für eine krystallographische Untersuchung. Dafür hat Herr K. Lippitsch ihr Chlorhydrat untersuchen und dabei völlige Übereinstimmung mit den Formen des Cincholoiponchlorhydrates beobachten können.

Von besonderem Interesse war die Prüfung des optischen Drehungsvermögens der Cincholoiponsäure aus Chitenin, und deren Salzsäureverbindung.

Da Chinin und Cinchonin entgegengesetzt drehen, konnten ihre Spaltungsproducte bei chemischer Identität optisch doch verschieden sein.

In allen Fällen wurden 4 *g* Substanz mit Wasser auf 100 Cubikcentimeter gebracht, l war 200*mm*, die Temperatur mit Ausnahme eines Falles, wo sie besonders angeführt ist, 20°.

Drehungsvermögen von $C_8H_{13}NO_4HCl$:

1. Aus Cinchonin: $\alpha = +3^\circ\ 1'$
2. Aus Chitenin: ($t = 23^\circ$) $\alpha = +2^\circ 43'$

Drehungsvermögen von $C_9H_{18}NO_4 + H_2O$:

1. Aus Cinchonin: $\alpha = + 2°24'$
2. Aus Chitenin: $\alpha = + 2°25'$

Das optische Drehungsvermögen der Substanzen aus Chinin und Cinchonin ist nicht nur der Richtung sondern auch der Grösse nach gleich, beide Alkaloide spalten aus ihrer „zweiten Hälfte“ ein und dieselbe Säure ab, müssen also auch in der „zweiten Hälfte“ sehr ähnlich constituirt sein.

Im zweiten Abschnitt dieser Mittheilung wird die Beziehung zwischen Chinin und Cinchonin noch berührt werden, hier sei zugefügt, dass die Gewinnung der Cincholoiponsäure aus Chitenin verschiedentlich vereinfacht werden kann.

Erstlich ist es ganz überflüssig das Chitenin zu isoliren, man kann also nach Oxydation des Chinins mit Kaliumpermanganat, die Filtrate von Braunstein, welche das Chitenin in Lösung halten, direct mit Chromsäure oxydiren, zweitens vereinfacht sich die Abscheidung des Bleisalzes der Cincholoiponsäure, wenn man auf die leichte Isolirung der mit entstandenen Chininsäure und Pyridintricarbonsäure verzichtet.

Nach folgendem Verfahren ist in wenig Tagen krystallisirte Cincholoiponsäure zu beschaffen:

55 *g* käufliches Chininsulfat löst man mit 30 *g* conc. H_2SO_4 in 500 Wasser, fügt zu je 100 Cubikcentimeter dieser Lösung unter Abkühlung 380 Cubikcentimeter einer vierprocentigen Chamäleonlösung und dampft die Filtrate und Waschwässer von Braunstein auf etwa 1·5 Liter. Die so concentrirte Chiteninlösung wird bei Wasserbadwärme portionenweise mit der Lösung von [illegible] *g* CrO_3 und der äquivalenten Menge concentrirter Schwefelsäure oxydirt. Nach völliger Reduction der Chromsäure scheidet man das Chrom durch Eingiessen in überschüssige Kalilauge und Kochen ab, neutralisirt mit Schwefelsäure, lässt das Kaliumsulfat möglichst auskrystallisiren, vermischt die braune Mutterlauge des Sulfates mit dem mehrfachen Volum Alkohol und fügt unter heftigem Schütteln concentrirte Schwefelsäure zu, bis die durch Alkohol entstandene [illegible] Fällung weiss und krystallinisch geworden ist. Die alkoholische Lösung, die alle organischen Säuren [illegible], befreit man von Alkohol, kocht mit über-

schüssigem Bleicarbonat, filtrirt und engt auf einen kleinen Rest ein. Das in Wasser leicht lösliche Bleisalz, durch drei bis viermaliges Ausfällen mit Alkohol gereinigt und von mitniedergeschlagenen wasserunlöslichen Salzen befreit, gibt mit Schwefelwasserstoff zerlegt und mit Salzsäure vermischt, zum Syrup concentrirt beim Einsäen augenblicklich Krystalle des Chlorhydrates der Cincholoiponsäure.

Die erste Krystallisation beträgt 4 bis 5*g*, weitere Mengen sind aus den Mutterlaugen, sowie aus den Fractionen des Bleisalzes, die bei der Reinigung in Alkohol gelöst bleiben, darstellbar.

Das beschriebene Verfahren ist auch zur Darstellung der Cincholoiponsäure aus Cinchonin zu empfehlen.

Wie eingangs erwähnt ist, habe ich bei directer Oxydation des Chinins mit Chromsäure neben einer Säure, die ebenso amorph blieb wie alle ihre Salze, und die zweifellos nichts anderes als Cincholoiponsäure war, einen in Alkohol löslichen Antheil erhalten, der ebenso wie die analoge Fraction aus Cinchonin mit Basen sich nicht verbindet.

Schon vor vielen Jahren gelang es aus demselben Goldverbindungen darzustellen und von amorphen und schwerlöslichen Golddoppelsalzen ein leichter lösliches krystallisirtes Doppelsalz zu trennen, das, nach vorsichtiger Reinigung mit Schwefelwasserstoff zerlegt, ein prächtig krystallisirtes Chlorhydrat geliefert hat.

Diese Beobachtung hat auf die seinerzeit beschriebene Darstellung des Cincholoipons aus Cinchonin geführt.

Neuerliche Versuche, letzteres aus Cinchonin leichter zu beschaffen, haben wieder die Untersuchung des krystallisirten Salzes aus Chinin erleichtert.

Wird nämlich der in der Abhandlung über Cinchonin mit B bezeichnete alkohollösliche Syrup in etwa der dreifachen Menge Wasser gelöst und heiss mit gepulvertem Quecksilberchlorid vermischt, so löst sich letzteres ausserordentlich leicht und es fallen pflasterähnliche Doppelverbindungen aus. Die Fällung ist beendet, wenn etwa das zwei- und einhalbfache vom Syrupgewicht eingetragen ist. Bei abgestufter Fällung beobachtet man, dass die ersten Fällungen vorwiegend amorphe und in Wasser sowie sehr verdünnter Salzsäure schwerlösliche Salze,

die letzten leichter lösliche Verbindungen enthalten, die durch sehr oft wiederholtes Auflösen in Wasser, besser in sehr verdünnter Salzsäure, Eindampfen und Wiederlösen von amorphen Producten befreit werden und endlich Krystalle ansetzen, die durch Absaugen, Waschen mit Quecksilberchlorid, das wenig Salzsäure enthält und Aufstreichen auf poröses Porzellan von der zähen Mutterlauge befreit werden können. Nach diesem hier bloss im Principe angedeuteten, in Wirklichkeit sehr schleppenden und verlustreichen Verfahren erhält man die Verbindung in Krystalkörnern, die in ziemlich reinem Zustand etwa um 145° schmelzen, sich in heissem Wasser unter vorhergehendem Schmelzen lösen, beim Erkalten verunreinigende Doppelsalze als Harz oder sandige Krystalle absetzen, und deren Lösung dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingedampft häufig direct immer nach dem Einsäen Krystalle des Cincholoiponchlorhydrates abscheiden.

Mit Hilfe dieser Vorschrift gelang es aus dem früher erwähnten harzigen Goldsalze aus Chinin neuerliche Quantitäten eines krystallisirenden Salzes zu beschaffen und ebenso aus Resten des alkohollöslichen Syrups, die durch verschiedene andere Operationen von den unlöslichen Salzen der Cincholoiponsäure abgeschieden worden waren.

Alle besassen denselben Schmelzpunkt und auch sonst gleiche Eigenschaften, sie wurden deshalb vereinigt und wiederholt aus Salzsäure umkrystallisirt. So entstanden ungefärbte flächenreiche, dicke Körner, die wasserfrei sind, und denselben Chlorgehalt zeigen wie das Chlorhydrat des Cincholoipons.

0.2036 g bei 100° getrocknet lieferten 0.1400 g Ag Cl

	Gefunden	Berechnet
Cl	17.00	17.10

Die weitere Untersuchung hat gezeigt, dass diese Übereinstimmung nicht zufällig ist, sondern dass thatsächlich Cincholoipon vorliegt.

Beim Kochen mit Essigsäureanchydrid entstand eine gut krystallisirte Acetverbindung, die in Form und Löslichkeit von jener aus Cincholoipon nicht zu unterscheiden ist, ebenfalls 122 bis 123 schmilzt und kohlensaures Natron zerlegt.

Das Chlorhydrat kann gleichfalls mit Salpetersäure eingedampft werden, ohne sich zu zersetzen und gibt mit Goldchlorid eine augenblicklich erstarrende ölige Fällung, die aus Wasser krystallisirt, in den Blättchen anschiesst, die das Cincholoipon-Doppelsalz charakterisiren, und auch bei 203° unter Gasentwicklung schmelzen.

0·2705*g* gaben 0·2128*g* CO_2 und 0·1026*g* Au.

Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

Gefunden	Berechnet
C. . 21·45	21·18
Au 37·93	38·43

Die Menge des Chlorhydrates, die ich isolirte, war eine ziemlich geringe, an reiner Substanz im ganzen etwa 1 *g*. Desshalb ist dem Einwand, jenes entstamme nicht dem Chinin, sondern einer Verunreinigung des Ausgangsmateriales, direct schwer entgegenzutreten, umso mehr als ich nicht im Stande bin, anzugeben, welcher Chininmenge die Syrupreste, die verarbeitet wurden, äquivalent sind.

Da aber in allen Syrupfractionen das Cincholoipon nachzuweisen war und sich überdies gezeigt hat, dass die Ausbeuten beim Chininsyrup ganz gleich gross sind wie beim Cinchoninsyrup, wenn die Verarbeitung der Quecksilbersalze ganz gleichförmig erfolgt, so verliert die berührte Einwendung an Gewicht, und es liegt kein Grund vor, das Cincholoipon als Spaltungsproduct des Chinins anzuzweifeln.

Damit ist nun festgestellt, dass die „zweite Hälfte“ vom Chinin dieselbe Constitution hat, wie die des Cinchonins. Der chemische Unterschied beider Alkaloide reducirt sich vorläufig auf jene Differenz, die schon seit längerer Zeit erkannt ist, nämlich dass das Chinin ein Derivat des Para-methoxychinolins, das Cinchonin ein Abkömmling des Chinolins ist.

Selbstverständlich ist damit nicht ausgeschlossen, dass die Verknüpfung beider Hälften in den zwei Alkaloiden auch noch verschieden sein kann, weiss man über diese doch so wenig, dass selbst Vermuthungen zu viel wären.

Zweifellos aber ist, dass die weitere Erkenntnis des Cincholoipons und der Cincholoiponsäure auch für die Constitution des Chinins von Wichtigkeit sein wird.

Zur Constitution der Chinaalkaloide

(III. Mittheilung.)

Das Cinchonidin

von

phil. cand. **Hans Schniderschitsch.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Die isomeren Chinaalkaloide Cinchonin und Cinchonidin haben nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch eine Reihe anderer Eigenschaften gemein. Beide geben die bekannte Chininreaction mit Chlor und Ammoniak nicht, die Auflösungen ihrer sauren Salze zeigen keine Fluorescenz.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat spalten beide Ameisensäure ab, und gehen in Körper der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}N_2O_3$, das Cinchotenin und Cinchotenidin über. Beide enthalten ein durch Acetyl ersetzbares Wasserstoffatom.

Energisch mit Chromsäure oxydirt, geben sie Cinchoninsäure und ist in Folge dieses Zerfalles für beide Alkaloide sicher, dass sie Chinolinderivate sind, dass ihr Sauerstoff nicht im Chinolinkerne sitzt, dafür das durch Acetyl erstetzbare H-atom, nach Hesse Hydroxylwasserstoff, in dem nicht Cinchoninsäure liefernden Theil ihres Moleculs, der dem Vorschlage von Skraup gemäss, kurz die zweite Hälfte genannt wird, gebunden sein muss.

Auch das Verhalten gegen Alkyljodide zeigt keinerlei Abweichung, so dass der Unterschied in der Constitution des Cinchonins und des Cinchonidins noch in keiner Weise angedeutet ist.

Nach den Untersuchungen von Comstock und Königs kann derselbe auf keinen Fall beträchtlich sein, da es den genannten Forschern gelungen ist, aus Cinchonidin dasselbe Cinchoniden zu gewinnen, das sie durch ganz analoge Processe aus dem Cinchonin dargestellt haben. Auf jeden Fall erscheint es aber nothwendig, die von Skraup kürzlich[1] auf einem ganz anderen Wege beim Cinchonin gemachten Beobachtungen auch auf das Cinchonidin auszudehnen, umsomehr als die Resultate von Comstock und Königs bis heute mit jenen von Skraup nicht in klaren Zusammenhang zu bringen sind.

Der von letzterem betretene Weg bot auch die Möglichkeit, den optischen Verhältnissen bei den Chinaalkaloiden näher zu rücken, da die von ihm erhaltenen Spaltungsproducte aus Cinchonin optisch drehungsfähig sind, und es von grossem Interesse war, festzustellen, ob und wie die analogen Zerfallsproducte des Cinchonidins drehen, welch letzteres bekanntlich das circularpolarisirte Licht dem Cinchonin entgegengesetzt ablenkt.

Reinigung des Cinchonidins.

Von Tromsdorf bezogenes Cinchonidinsulfat, welches durch die Chininreaction mit Schwefelsäure sich stark chininhaltig erwies — Cinchonidin gibt mit Schwefelsäure keine Fluorescenz — wurde in heissem Wasser gelöst und die Base mit Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wurde gut gewaschen und aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Nach viermaligem Umkrystallisiren zeigte eine in verdünnter Schwefelsäure gelöste Probe nur mehr sehr leichte Fluorescenz. Auf völlige Beseitigung der anhaftenden Spuren von Chinin wurde verzichtet.

Der Schmelzpunkt der Base lag bei 201—203° also etwas tiefer, als für ganz reine Substanz in der Literatur angegeben ist.

Die Verbrennung der bei 100—110° getrockneten Substanz wurde im Schnabelrohr vorgenommen.

0·2090 *g* Substanz lieferten 0·5940 *g* CO_2 und 0·1475 *g* H_2O.

---

[1] Wien. Monatshefte 1888.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$
C	77·51	77·55
H	7·83	7·58

Zur weiteren Prüfung wurden etwa 3 *g* des umkrystallisirten Cinchonidins in 100 *ccm* kochendem Wasser suspendirt, kochend vorsichtig solange verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, bis fast alles Alkaloid gelöst war, abfiltrirt, sehr schwach angesäuert und zur Krystallisation gedampft. Es schied sich beim Stehen eine ziemlich voluminöse — für das Cinchonidinsulfat charakteristische — Krystallmasse aus. Das Product wurde von der Mutterlauge befreit, ein Theil desselben wieder in heissem Wasser gelöst und mit Natronlauge gefällt. Auch von diesem so gereinigten Cinchonidin habe ich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt bestimmt und die Elementaranalyse ausgeführt.

Der Schmelzpunkt wurde bei 202—203° gefunden.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0·1960 *g* Substanz lieferten 0·5563 *g* CO_2 und 0·1390 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$
C	77·40	77·55
H	7·87	7·58

Oxydation des Cinchonidins.

Skraup hat bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure neben Cinchoninsäure einen sauren Syrup erhalten, dessen Zerlegung nur mit grosser Mühe gelingt.

Weit leichter kommt man zum Ziel, wenn man nicht vom Cinchonin selbst, sondern von dessen primären Oxydationsproducte, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht, dem Cinchotenin $C_{18}H_{22}N_2O_3$ ausgeht.

Man kann so, indem man die von Skraup für das Chitenin[1] empfohlenen Verhältnisse einhält, unschwer Cincholoiponsäure krystallisirt erhalten.

Bei einem Vorversuche mit 2 *g* Cinchotenidin, die ich von Herrn Prof. Skraup erhalten, zeigte sich, dass dessen Oxydation

[1] Wien. Monatshefte, dieses Heft.

mit Chromsäure gleichfalls ein schön krystallisirtes Product liefert.

Bei der Oxydation im grossen bin ich insoferne anders vorgegangen, als ich nicht reines Cinchotenidin darstellte, sondern die Lösung, die dasselbe enthielt, direct mit Chromsäure behandelte.

Ich verfuhr im wesentlichen wie folgt:

Von dem wiederholt umkrystallisirten Cinchonidin wurden 200 *g* mit 140 *g* Schwefelsäure in Wasser gelöst, im Messkolben auf 2 Liter verdünnt und je 100 *ccm* dieser Lösung mit 335 *ccm* einer 4% Permanganatlösung tropfenweise und unter stetem Umrühren versetzt, wobei die Chamäleonlösung erst dann wieder hinzugegeben wurde, wenn die röthliche Färbung verschwunden war.

Um Erwärmung zu vermeiden, wurde der die Cinchonidinlösung fassende emaillirte Topf mit Eis umgeben und in die Lösung selbst Eis eingetragen.

Die schmutzigbraunen oxydirten Flüssigkeiten wurden in einem hohen Glascylinder vereinigt, nach längerem Stehen vom ausgeschiedenen Mangandioxydhydrat mittelst eines Hebers abgezogen; der Niederschlag selbst wurde noch sorgfältig gewaschen und gepresst, die vereinigten Lösungen sodann auf etwa drei Liter eingedampft.

Diese Lösung wurde nun in einer Schale am Dampfbade nach und nach mit kleinen Portionen der schwefelsauren Chromsäurelösung versetzt (380 *g* Chromsäure, 3·5 *l* Wasser, 570 *g* Schwefelsäure) und eine neue Quantität dann erst wieder zugefügt, bis die braungrüne Färbung in eine rein smaragdgrüne übergegangen war. Zuerst ging dies ziemlich rasch, gegen das Ende immer langsamer, so dass ich schliesslich dazu etwa 1½ Tage brauchte. Beim Zusatze des letzten Restes der Chromsäurelösung wollte die bräunliche Färbung der Flüssigkeit nicht mehr verschwinden, so dass ich den Überschuss der Chromsäure durch Einleiten von schwefliger Säure zerstören musste.

Die überschüssige schweflige Säure wurde durch Erwärmen vertrieben, die nun schön grüne Flüssigkeit sodann abkühlen gelassen und in eine 10%ige Lösung von 1600 *g* Kalihydrat im dünnen Strahle unter fortwährendem Umrühren eingegossen.

Das Fällen des Chromhydroxyd durch Kochen habe ich in einem grossen Kupferkessel vorgenommen, darauf mit sehr viel Wasser verdünnt und solange weiter gekocht, bis sich der Niederschlag beim Erkalten schön absetzte, was nach 2—2½ stündigem Kochen eingetreten ist. Die überstehende, gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde mit einem Heber abgezogen, der Niederschlag nochmals mit Wasser aufgekocht und durch sorgfältiges Waschen und Abpressen von der kalischen Flüssigkeit möglichst vollständig getrennt.

Die vereinigten Filtrate und Waschwässer wurden mit verdünnter Schwefelsäure vollkommen neutral gemacht, dann eingedampft und das abgeschiedene schwefelsaure Kali durch wiederholtes Abgiessen getrennt. Als die auf etwa 1½ Liter eingedampfte Lösung nur mehr wenig Kaliumsulfat abschied, wurde sie mit etwa dem drei bis vierfachen Volumen 90—95% Alkohol übergossen und unter Schütteln solange concentrirte Schwefelsäure zugefügt, bis das anfänglich abgeschiedene teigige Kalisalz vollständig in krystallinisches Kaliumsulfat umgewandelt war, die organischen Säuren sich also vollständig in Lösung befanden.

Die alkoholische Lösung wurde abgesaugt, der Salzrückstand mit 80% Alkohol gewaschen — das Kaliumsulfat enthielt nur mehr Spuren organischer Substanz — und die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten abdestillirt.

Der Rückstand von der Alkoholdestillation noch etwas eingedampft, schied beim Erkalten feine, gelbe Nadeln *(A)* aus, welche von der braunen Mutterlauge *(B)* — deren weitere Untersuchung später beschrieben werden soll — getrennt wurden.

Untersuchung der Krystalle *A*.

Die Krystalle wurden aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt und nach nochmaligem Krystallisiren unter Zusatz von Thierkohle in Form schöner, weisser, seidenglänzender Nadeln erhalten.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde der Elementaranalyse im offenen Rohre unterworfen:

0·1740 *g* Substanz gaben 0·4416 *g* CO_2 und 0·0685 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$
C	69·21	69·36
H	4·37	4·04

Das erhaltene Resultat stimmt genau mit den berechneten Procentzahlen für die Cinchoninsäure überein, welche ich ja auch zu erwarten hatte. Zur grösseren Sicherheit habe ich auch das Kupfersalz der Cinchoninsäure dargestellt.

Einen kleinen Theil der Nadeln löste ich in kochendem Wasser auf und versetzte die Lösung mit einer gesättigten Kupferacetatlösung.

Es entstand ein schön dunkel veilchenblauer Niederschlag.

0·5007 *g* Substanz lieferten 0·9634 CuO = 0·7682 Cu.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NO_2)_2Cu$
Cu	15·34	15·47

Die Säure wurde in beiden von Weidel[1] angegebenen, und später von Skraup[2] beschriebenen Modificationen erhalten. Die erste schon erwähnte, in feinen Nadeln krystallisirende, die nach Skraup 1 Molecül Krystallwasser enthält, erhielt ich meistens beim Erkalten concentrirter wässriger Lösungen; die zweite, indem ich einen Theil der in Nadeln krystallisirten Cinchoninsäure in heissem Wasser suspendirte, unter Kochen Salzsäure bis zur eben eintretenden Lösung hinzugab und darauf mit soviel Wasser verdünnte, dass beim raschen Erkalten die Cinchoninsäure eben ausfiel. Es entstanden dann beim langsamen Abkühlen derbe Prismen, welche den von Weidel angegebenen Krystallwassergehalt hatten:

1·8527 *g* Substanz gaben 0·3200 H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2+H_2O$
H_2O	17·27	17·22

---

[1] Annalen 173, 84.

[2] Annalen 201, 301.

Untersuchung der Lösung *B*.

Das Filtrat *B* wurde kochend solange mit Bleicarbonat versetzt, als noch Kohlensäureentwicklung bemerkbar war, hierauf noch einige Zeit im Kochen erhalten, heiss filtrirt, der Niederschlag mehrmals mit Wasser gewaschen und das Filtrat auf einen kleinen Rest abgedampft, welcher sodann in einer Flasche mit 90—95% Alkohol versetzt wurde.

Durch heftiges Schütteln setzte sich an den Gefässwänden ein in Alkohol unlösliches Bleisalz ab, während die übrigen organischen Substanzen in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst blieben. Ich wiederholte diese Operationen einigemale, indem ich sowohl das ausgeschiedene Bleisalz wieder in heissem Wasser löste und mit Alkohol fällte, als auch die alkoholische Lösung abdampfte, respective den Alkohol abdestillirte und den Rückstand nochmals mit 90—95% Alkohol versetzte.

Auf diese Art dürfte wohl das ganze in Alkohol unlösliche Bleisalz abgeschieden worden sein. Dieses wurde sodann in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die vom ausgefallenen Schwefelblei abfiltrirte Lösung wurde unter Zusatz von Salzsäure soweit eingedampft, bis sie in der Wärme eben noch dünnflüssig war. Durch Einwerfen eines Krystalles des Chlorhydrates der Cincholoiponsäure, die Herr Prof. Skraup aus dem Cinchonin durch Oxydation mit Chromsäure dargestellt hat, erhielt ich schon nach verhältnismässig kurzer Zeit eine reichliche Krystallisation, ungefähr 18 *g*. Die Mutterlauge, die auch bei längerem Stehen keine Krystalle mehr abschied, wurde zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure auf einen kleinen Rest gedampft, nochmals mit Bleicarbonat gesättigt, das erhaltene wasserlösliche Bleisalz durch wiederholtes Ausfällen mit Alkohol gereinigt, dann wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt und mit Salzsäure eingedampft. So erhielt ich noch 4 *g*, während etwa 20 *g* eines dicken Syrups übrig blieben, der nicht weiter verarbeitet wurde. Die ganze Ausbeute betrug demnach 22 *g*, was mit Rücksicht auf die umständliche Darstellung nicht ungünstig zu nennen ist.

Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure wurden die Krystalle gereinigt und manche gelblich, die meisten schneeweiss, alle in quadratischen Tafeln, mitunter von ganz bedeutenden Dimensionen erhalten. So krystallisirten bei sehr ruhigem Eindunsten einmal Tafeln von 2 *cm* Kantenlänge.

Die Krystalle sind chlorhältig, verwittern nicht über Schwefelsäure, sind krystallwasserfrei, in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in heissem Wasser spielend leicht löslich, etwas schwieriger in Salzsäure.

Der Schmelzpunkt des Chlorhydrates ist ziemlich schwer genau zu bestimmen, weil dasselbe unter lebhafter Gasentwicklung schmilzt, er liegt bei 193—194° und ändert sich beim Umkrystallisiren nicht mehr.

Die Chlorbestimmung wurde durch Fällen der wässerigen Lösung mit Silbernitrat ausgeführt, sie ergab folgendes Resultat:

0·2199 *g* Substanz lieferten 0·1388 $AgCl = 0·03443$ Cl.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4HCl$
Cl	15·65	15·88

Die Elementaranalyse wurde im Schnabelrohr vorgenommen.

0·2212 *g* Substanz gaben 0·3480 *g* CO_2 und 0·1273 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4HCl$
C	42·90	42·95
H	6·39	6·26

Einige sehr schön ausgebildete Krystalle des Chlorhydrats hat Herr cand. phil. Lippitsch gemessen und dabei auch krystallographisch die Identität des aus Cinchonidin gewonnenen, mit dem von Herrn Prof. Skraup aus Cinchonin dargestellten Chlorhydrat ausser Zweifel gestellt.

Die optische Untersuchung bot besonderes Interesse. Nachdem das rechtsdrehende Cinchonin ein rechtsdrehendes Spaltungsproduct, die Cincholoiponsäure liefert, war es nicht unmöglich, [...] Säure, bezüglich die Salzsäureverbindung derselben [...]ehenden Cinchonidin in entgegengesetzter Rich-

tung drehen könnte. Die krystallographische Untersuchung hat zwar keine Verschiedenheit erkennen lassen, doch war es ja denkbar, dass ähnliche Verhältnisse wie bei den Rechts- und Linksweinsäuren vorliegen, die unterscheidenden hemiedrischen Flächen aber an den gemessenen Krystallen entweder nicht oder viel zu undeutlich entwickelt sind. Hierüber musste eben die Feststellung des Drehungsvermögens Aufschluss geben.

Auch das Chlorhydrat aus Cinchonidin ist optisch activ, es ist ebenfalls rechtsdrehend wie die Salzsäureverbindung der Cincholoiponsäure aus dem Cinchonin.

Eine 4% wässrige Lösung zeigte im Wild'schen Apparat bei $l = 2\ dcm$, $d = 1{\cdot}0112$, $t = 20°$ eine Ablenkung von $+3°\ 13'$ woraus sich $[\alpha]_D$ mit 40·2° berechnet.

Die Ablenkung erfolgt also in demselben Sinne, wie bei der Cincholoiponsäure aus dem Cinchonin und auch der absolute Werth ist nur wenig verschieden.

Prof. Skraup theilte mir mit, dass er bei der Cincholoiponsäure aus dem Cinchonin für eine 4% wässrige Lösung bei $t = 20°$ eine Ablenkung von 3° 01′ gefunden hat.

Aus dem krystallisirten Chlorhydrat habe ich die freie Säure dargestellt.

Das Chlorhydrat wurde in der etwa 25—30fachen Menge Wasser gelöst und unter heftigem Schütteln allmählich Silberoxyd eingetragen. Die Zersetzung erfolgt genau so, wie es Skraup beschrieben hat,[1] anfangs entstehen dichte Niederschläge, bis in dem Augenblick, wo die Salzsäure vollständig gefällt ist, bei einem kleinen Überschuss von Silberoxyd eine Art Emulsion entsteht. Das gelöste Silber kann man, wie Skraup angibt, durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure ausfällen. Mir gelang dies ziemlich schwer; rascher und ohne die von Skraup empfohlene Anwendung von Bleicarbonat kam ich zum Ziel, als ich die noch etwas silberhaltige Lösung filtrirte, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff sättigte und einfach eindampfte, wobei sich das Schwefelsilber bald zusammenballte und nun leicht filtrirbar war.

---

[1] Monatshefte, IX, 1888, 783.

Das Chlorhydrat kann gleichfalls mit Salpetersäure eingedampft werden, ohne sich zu zersetzen und gibt mit Goldchlorid eine augenblicklich erstarrende ölige Fällung, die aus Wasser krystallisirt, in den Blättchen anschiesst, die das Cincholoipon-Doppelsalz charakterisiren, und auch bei 203° unter Gasentwicklung schmelzen.

0·2705 *g* gaben 0·2128 *g* CO_2 und 0·1026 *g* Au.

Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

Gefunden	Berechnet
C..21·45	21·18
Au 37·93	38·43

Die Menge des Chlorhydrates, die ich isolirte, war eine ziemlich geringe, an reiner Substanz im ganzen etwa 1 *g*. Desshalb ist dem Einwand, jenes entstamme nicht dem Chinin, sondern einer Verunreinigung des Ausgangsmateriales, direct schwer entgegenzutreten, umso mehr als ich nicht im Stande bin, anzugeben, welcher Chininmenge die Syrupreste, die verarbeitet wurden, äquivalent sind.

Da aber in allen Syrupfractionen das Cincholoipon nachzuweisen war und sich überdies gezeigt hat, dass die Ausbeuten beim Chininsyrup ganz gleich gross sind wie beim Cinchoninsyrup, wenn die Verarbeitung der Quecksilbersalze ganz gleichförmig erfolgt, so verliert die berührte Einwendung an Gewicht, und es liegt kein Grund vor, das Cincholoipon als Spaltungsproduct des Chinins anzuzweifeln.

Damit ist nun festgestellt, dass die „zweite Hälfte“ vom Chinin dieselbe Constitution hat, wie die des Cinchonins. Der chemische Unterschied beider Alkaloide reducirt sich vorläufig auf jene Differenz, die schon seit längerer Zeit erkannt ist, nämlich dass das Chinin ein Derivat des Para-methoxychinolins, das Cinchonin ein Abkömmling des Chinolins ist.

Selbstverständlich ist damit nicht ausgeschlossen, dass die Verknüpfung beider Hälften in den zwei Alkaloiden auch noch verschieden sein kann, weiss man über diese doch so wenig, dass selbst Vermuthungen zu viel wären.

Zweifellos aber ist, dass die weitere Erkenntnis des Cincholoipons und der Cincholoiponsäure auch für die Constitution des Chinins von Wichtigkeit sein wird.

Prof. Skraup fand für die aus Cinchonin dargestellte Säure dasselbe Drehungsvermögen, nämlich — unter genau den von mir eingehaltenen Bedingungen — 2° 24′, so dass jeder Zweifel an der Identität der Producte aus Cinchonidin und Cinchonin schwinden muss.

Einwirkung von Jodäthyl auf die Cincholoiponsäure.

Jodäthyl wirkt nur schwer auf die Cincholoiponsäure ein. Es wurden 2 *g* der Säure mit 4 *g* Jodäthyl durch 2 Stunden im geschlossenen Rohr im Wasserbad auf 100° ewärmt. Ein grosser Theil der Säure blieb unverändert und ungelöst und wurde nochmals in gleicher Weise mit 4 *g* Jodäthyl erhitzt. Auch dann blieb noch eine Spur Säure ungelöst.

Nach Abdampfen der alkoholischen Lösung und langem Stehen über Schwefelsäure, erhielt ich keine krystallisirten Producte, auch fielen durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol und Äther nur amorphe Körper aus, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Die in Äther am leichtesten löslichen Fractionen schieden zwar Krystalle ab, die aber jodfrei und nach Schmelzpunkt, Ansehen und Löslichkeit unveränderte, vielleicht auch wiedergebildete Cincholoiponsäure waren.

Einwirkung von Benzolchlorid auf Cincholoiponsäure.

2 *g* der bei 115—125° getrockneten Säure wurden mit 4·5 *g* Benzoylchlorid durch $1^1/_2$ Stunden im Ölbade auf 100° und nur kurze Zeit bis zum Siedepunkt des Benzoylchlorids erhitzt. Schon bei 100° erfolgte klare Lösung, bei 199° trat Braunfärbung ein. Das die erkaltete Mischung enthaltende Kölbchen wurde mit Schnee gekühlt, und Eiswasser eingegossen. Von den zum Theile erstarrten Rückstande wurde die wässrige Lösung abgegossen und durch Auflösen desselben in heissem Wasser und wiederholtes Schütteln mit Äther, die als Nebenproduct enstandene Benzoësäure zu entfernen getrachtet.

Die wässrige Lösung wurde eingedampft und über Schwefelsäure gestellt, woselbst sie allmählich ein schwerlösliches Öl abschied und endlich zu einem klaren Firniss eindunstete. Als

auch nach vielfachen Versuchen mit anderen Lösungsmitteln keine Krystallbildung erzielt werden konnte, wurde das Product mit wenig heissem Wasser aufgenommen und mit Kupferacetat gefällt. Es fiel ein grüner Niederschlag aus, der sorgfältig gewaschen, dann auf poröse Platten gestrichen und über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Die exsiccatortrockene Masse gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0·1630 *g* Substanz lieferten 0·0415 *g* CuO, 0·2725 *g* CO_2 und 0·0618 *g* H_2O.

Aus diesen Daten berechnet sich keine einfache Formel, es ist aber, ähnlich wie bei der von Skraup untersuchten Acetylverbindung nachweisslich, dass die Basicität der Säure durch den Eintritt von Benzoyl gestiegen ist und lässt sich das Salz, angenommen dass die Benzoylcincholoiponsäure zweibasisch functionirt, als eine basische Verbindung der Zusammensetzung

$$(C_8H_{10}(C_7H_5O)NO_4)_3Cu_4(OH)_2+2H_2O$$

auffassen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{10}(C_7H_5O)NO_4)_3Cu_4(OH)_2+2H_2O$
Cu	20·30	21·10
C	45·58	45·41
H	4·28	4·20

C.

Der bei der Ausfällung des Bleisalzes in Alkohol lösliche Theil, aus dem wie bereits erwähnt, durch wiederholtes Abdampfen und erneutes Behandeln mit Alkohol, alles in letzterem unlösliche Bleisalz, wie auch anorganisches Salz, das aus concentrirten Lösungen noch auskrystallisirte, abgeschieden worden war, wurde behufs weiterer Untersuchung mit Quecksilberchlorid behandelt.

Von dem reichlich ausgefallenen Niederschlag wurde abfiltrirt und sowohl in das Filtrat (*a*), als auch in den in Wasser suspendirten Niederschlag (*b*) Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Lösungen wurden zur Krystallisation gedampft, aus dem orangegelb gefärbten

Filtrat des zerlegten Niederschlages fielen Krystalle aus, die nach ihrem Verhalten zu Wasser und zu Kupferacetat zweifellos das Chlorhydrat der Cinchoninsäure waren.

Auch das zerlegte Filtrat *a* schied nach dem Eindampfen feine Nadeln aus, die im wesentlichen Cinchoninsäure enthielten.

Ein drittes festes Product scheint demnach nicht zu entstehen.

Das Cinchotenidin zerfällt also der Hauptmenge nach in Cinchoninsäure und Cincholoiponsäure, was durch die Formelgleichung

$$\underset{\text{Cinchotenidin}}{C_{18}H_{22}N_2O_3} + O_4 = \underset{\text{Cinchoninsäure}}{C_{10}H_7NO_2} + \underset{\text{Cincholoiponsäure}}{C_8H_{13}NO_4} + H_2O$$

ausgedrückt werden kann.

Schlussbemerkungen.

Durch die Darstellung der Cincholoiponsäure aus dem Cinchonidin ist der Unterschied zwischen der Constitution desselben und der des Cinchonins auf ein Minimum reducirt.

Wie beide Alkaloide einen Chinolinrest enthalten, der bei Oxydation in Cinchoninsäure übergeht, wie beide entweder bitertiäre oder tertiär-secundäre Basen sind, beide nur ein durch Säureradicale ersetzbares Wasserstoffatom haben, so enthalten sie auch noch ein und denselben Rest von 8 Kohlenstoffatomen, der in Cincholoiponsäure übergeht, die — wie bereits erwähnt — aller Wahrscheinlichkeit nach ein Piperidinderivat ist, demnach also in beiden genannten Alkaloiden ein Piperidinring an den Chinolinrest angelagert wäre.

Nachdem aus dem Cinchonidin ein 9 Kohlenstoffe enthaltendes Derivat jener Hälfte, die nicht in Cinchoninsäure übergeht, das dem Cincholoipon aus Cinchonin analog wäre, nicht dargestellt ist, und nach Art meiner Versuche bei demselben auch nicht erhofft werden konnte, ist ein totaler Vergleich allerdings noch nicht zulässig.

Immerhin ist aber neuerlich der Nachweis erbracht, dass die Constitution des Cinchonidins und Cinchonins äusserst grosse

Ähnlichkeit besitzt. Möglicherweise sind die constituirenden Atomgruppen in beiden Alkaloiden dieselben, und ist die Isomerie, wenn nicht gar eine bloss sogenannt physikalische, nur durch eine geringe Differenz in der Verknüpfung der beiden „Hälften" hervorgerufen.

Gelänge es aus dem Cinchonidin auch noch das Cincholoipon darzustellen, dann wäre die erwähnte Möglichkeit ausser Zweifel gestellt.

Zum Schlusse meiner Arbeit fühle ich mich angenehm verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Skraup, für die Unterstützung bei vorliegender Arbeit, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zur Constitution der Chinaalkaloide

(IV. Mittheilung)

Das Chinidin

von

Dr. Julius Würstl.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

Das Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2$, von Hesse Conchinin benannt, ist mit dem Chinin isomer. Es gibt mit Chlor und Ammoniak dieselbe Reaction wie Chinin, und ähnelt diesem auch durch die blaue Fluoreszenz, die seine saueren Salze in wässeriger Lösung zeigen. Im folgenden sollen jene Daten zusammengestellt werden, die für die Constitution des Chinidins Wichtigkeit haben.

Skraup[1] hat für Chinin und Chinidin nachgewiesen, dass beide Körper bei gelinder Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Abspaltung von Ameisensäure nach der Gleichung $C_{20}H_{24}N_2O_2 + O_4 = C_{19}H_{22}N_2O_4 + CH_2O_2$ Basen von der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_4$ liefern, und schliesst hieraus auf eine besondere und gleichartige Stellung eines der 20 Kohlenstoffatome in den Muttersubstanzen, dessen leichtere Abspaltung die Bildung der Ameisensäure bedingt.

Chinin sowohl, als dessen primäres Oxydationsproduct, das Chitenin, liefern bei Oxydation mit Chromsäure: Chininsäure und einen saueren Syrup. Unter analogen Verhältnissen zeigt Chinidin dieselben Zerfallsproducte, das ist wieder Chininsäure und einen saueren Syrup, über den im Nachfolgenden noch eingehender die Rede sein soll.

---

[1] Annalen 199. 348—354.

Aus dieser Thatsache geht hervor, dass das Chinidin, ebenso wie das Chinin ein Derivat des P-Methoxy-Chinolins sein muss, da die Chininsäure die γ P.-Carbonsäure des letzteren ist.

Das Chinidin enthält also gerade wie das Chinin, und in derselben Stellung eine Methoxylgruppe, und ist der Chinolinring desselben in derselben Stellung mit dem anderen Theile des Moleküls verbunden, als es im Chinin der Fall ist.

Nach Hesse[1] lässt sich in das Chinidin gerade so wie in das Chinin ein Acetyl einführen, wonach das zweite Sauerstoffatom beider Alkaloide in Form einer Hydroxylgruppe vorhanden sein kann. Ob dies nun der Fall ist oder nicht, jedenfalls zeigt das berührte gleichartige Verhalten beider Alkaloide eine neue Ähnlichkeit, und ist weiterhin sicher, dass das durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatom in beiden Basen nicht in dem Chininsäure liefernden Theile enthalten sein kann.

Nach all diesen Thatsachen ist der Constitutionsunterschied zwischen Chinin und Chinidin bis nun ganz unbekannt, und man wird ihn in jenem Theile ihres Moleküls zu suchen haben, der bei der Oxydation nicht in Chininsäure übergeht und der nach Skraup's Ansicht den früher erwähnten saueren Syrup liefert.

Für den „Chininsyrup" hat Skraup[2] den Nachweis erbracht, dass er Cincholoipon und Cincholoiponsäure enthält, also dieselben Körper, die von ihm als Oxydationsproducte des Cinchonins beschrieben wurden.

Ich setzte mir die Aufgabe, die Natur des aus dem Chinidin entstehenden saueren Syrups, welcher wie ich noch einmal erwähne nur aus jenem Molekültheile entsteht, der nicht in Chininsäure übergeht, festzustellen.

Oxydation des Chinidins.

Es wurde Chinidinsulfat aus der Fabrik von Zimmer in Frankfurt verwendet, dessen Reinheit durch folgende Reactionen nachgewiesen worden ist. 0.50 *g* in 10 *cm* Wasser gelöst, wurden

---

[1] Annal. 205, 318.

[2] Siehe die zweitvorhergehende Abhandlung dieses Heftes.

mit dem gleichen Quantum von Jodkalium versetzt, und eine halbe Stunde stehen gelassen; das Filtrat vom abgeschiedenen jodwasserstoffsaueren Chinidin blieb auf Zusatz eines Tropfen Ammoniaks vollkommen klar. Ferner gab ein Gramm des Salzes mit 7 *cm* einer Mischung von Alkohol mit Chloroform im Raumverhältniss 1 zu 2, klare Lösung.[1]

Da nach der bisherigen Erfahrung Cinchonin und Chinin bei directer Oxydation mit Chromsäure die Spaltungsproducte in weit schwieriger trennbarer Mischung liefern, als wenn man zuerst mit Kaliumpermanganat die phenolartigen, primären Oxydationsproducte (Cinchotenin, Chitenin etc.) darstellt, und diese dann weiter mit Chromsäure oxydirt, bin ich in ähnlicher Art vorgegangen.

Dementsprechend löste ich 200*g* Chinidinum sulfuricum, die 154*g* Base enthalten, mit 130*g* concentrirter Schwefelsäure in Wasser auf einen Liter und führte die Oxydation mit 4% Chamäleonlösung in der Weise durch, dass zu je 50*cm* der schwefelsaueren Lösung 315*cm* des Permanganats tropfenweise unter Kühlung mit Eis zugefügt wurden. Die Oxydationsflüssigkeiten vom abgeschiedenen Braunstein durch Abziehen mit dem Heber, Aufkochen, Filtriren und Pressen getrennt, wurden dann im Wasserbade auf ungefähr $2^1/_2$ Liter eingeengt. Der bräunliche Schaleninhalt, der im wesentlichen Chitenidin enthalten muss, wurde behufs weiterer Oxydation allmälig mit einem Chrom-Schwefelsäuregemisch von 430*g* Chromsäure und 600*g* Schwefelsäure in $3^1/_2$ Liter Wasser versetzt.

Die auf Zusatz der ersten Partien eintretende braunrothe Farbe schlägt sehr rasch ins Smaragdgrüne um. Die Farbenänderung vollzieht sich bei den späteren Zugaben immer langsamer, bis sie endlich trotz mehrstündigem Erwärmen am Wasserbade nicht mehr auftritt. Der Verlauf der Oxydation ist also ganz so wie bei den anderen bisher untersuchten Chinabasen. Durch Zusatz einer kleinen Menge von Alkohol wurde die vollständige Reduction der Chromsäure herbeigeführt. Die rein grüne Flüssigkeit ist in ganz derselben Weise, wie von Skraup angegeben, durch Eintragen in überschüssige Kalilauge von

[1] Hesse, Annal. 1876, 183.

Chrom befreit, durch Neutralisation und Eindampfen Kaliumsulfat abgeschieden, aus der alkoholischen Lösung der Kalisalze mit Schwefelsäure die organischen Säuren in Freiheit gesetzt, und durch Kochen mit Bleicarbonat in Bleisalze verwandelt worden. Die vom unlöslichen Bleisulfat, und überschüssigem Bleicarbonat getrennte Flüssigkeit schied, im Wasserbade eingedampft, beim Erkalten ein Bleisalz in Form eines dunklen pulverartigen Niederschlages (I) aus. Nach dessen Entfernung wurde das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft, mit viel kaltem Wasser aufgenommen, vom neuerdings entstehenden Niederschlage getrennt, abermals stark eingeengt, und diese Manipulation solange fortgesetzt, bis der erhaltene Syrup vollkommen wasserlöslich war, und auch beim längeren Stehen keine Trübung mehr eintrat. Das in Wasser lösliche Bleisalz bis zur dicken Syrupconsistenz eingeengt, wog etwa 60*g*. In 150*g* Wasser gelöst, und mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, scheidet sich bei energischem Schütteln an den Wänden des Kolbens ein grünlichgelb gefärbtes Pflaster aus, das in Alkohol schwer, in Wasser mit Leichtigkeit löslich ist, und durch vier- bis fünfmalige Ausfällung mit Alkohol gereinigt wurde. Die genaue Beschreibung dieser Fraction siehe in Abschnitt II.

Die bei der Ausscheidung und Reinigung dieses Bleisalzes erhaltenen alkoholischen Lösungen lassen sich nach dem Eindampfen durch wiederholte Behandlung mit Alkohol zerlegen in kleine Mengen eines in diesem nicht löslichen Körpers, der identisch ist mit dem Bleisalze II, und in einen Syrup, der in Alkohol sehr leicht löslich, in Abschnitt III weiter beschrieben wird. Ausserdem fallen bei dieser Reinigung kleine Quantitäten eines in Wasser unlöslichen Bleisalzes aus, das sich bei der Untersuchung identisch mit dem in Abschnitt I beschriebenen erwies.

I. Das in Wasser unlösliche Bleisalz, welches ich auf die oben erörterte Weise isolirt habe, wurde in verdünnter Salzsäure suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, vom Bleisulfid abfiltrirt, das Filtrat zum Syrup eingedampft und mit wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen. Nach dem Erkalten scheiden sich dünne prismatische Blättchen ab, die sehr leicht löslich, durch Verunreinigungen noch stark bräunlich gefärbt sind, und nach

wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser unter Kochen mit Thierkohle von reingelber Farbe erhalten werden. Nach dem Lösen in viel kochendem Wasser scheiden sich beim Erkalten schwachgelbe Nadeln ab, die chlorfrei sind. Die Eigenschaften der chlorfreien Verbindungen entsprechen den Angaben von Skraup über die Chininsäure, die der chlorhältigen Substanz sind gleich jenen der Verbindung von Chininsäure mit Salzsäure. Die chlorfreie Verbindung ist krystallwasserfrei, und zeigt den Zersetzungs- und Schmelzpunkt um etwa 280°.

0.1925 im Exsiccator getrockneter Substanz geben:
0.4655*g* CO_2 und 0.0918*g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_9NO_3$
C	64.72	65.02
H	4.47	4.34

Es hat also wie nach dem Verlauf der Oxydation des Chitenins von vornherein wahrscheinlich war, die Bildung von Chininsäure stattgefunden.

II. Das in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Bleisalz wurde in ungefähr $1^1/_2$ Liter Wasser gelöst, im Wasserbade erwärmt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt; das Filtrat vom Bleisulfid ist dann unter Zusatz von Salzsäure bis zur Syrupconsistenz eingedampft worden. Als nach mehrtägigem Stehen Krystallisation nicht erfolgte, wurde ein Kryställchen von salzsauerer Cincholoiponsäure aus Cinchonin eingeworfen, worauf tags darauf der Boden der Schale mit einer dicken Krystallkruste überzogen war, die aus grossen tafelförmigen Individuen bestand. Die Reinigung der Krystalle geschieht auch hier am leichtesten durch Waschen mit einem abgekühlten Gemisch von Salzsäure und Alkohol, und Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure.

Die erste Krystallisation betrug 14*g*.

Die Mutterlauge gab in der Winterkälte nach einwöchentlichem Stehen eine weitere Krystallisation von 5*g*. Diese zweite Mutterlauge wurde zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure mehrmals zur Syrupconsistenz eingedampft. Nach Überführung ins Bleisalz und wiederholter Ausfällung desselben mit Alkohol

konnten noch $2g$ Krystalle gewonnen werden; der nicht unbedeutende Rest blieb dick syrupös.

Die Substanz bildet quadratische Tafeln mit schön ausgebildeten Flächen, die von den Krystallen des Cincholoiponsäure-Chlorhydrates nicht zu unterscheiden sind. Sie ist chlorhältig; ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 193—194°, im Moment der Verflüssigung tritt Gasentwicklung ein.

0.191 g geben 0.3008 g CO_2 und 0.110 g H_2O
0.1557 g „ 0.098 AgCl

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4HCl$
C	42.74	42.95
H	6.34	6.26
Cl	15.67	15.88

Aus diesen Daten folgt, dass die erhaltene Substanz dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften wie das Chlorhydrat der Cincholoiponsäure besitzt, das Skraup aus Cinchonin und Chinin, und Schniderschitsch aus Cinchonidin erhalten haben.

Meine Substanz erwies sich optisch gleichfalls activ. Eine 4% wässerige Lösung zeigte bei $l = 200$, $d = 1.0128$, $t = 20$ eine Ablenkung von $+ 3°10'$ und resultirt daraus $[\alpha]_D$ mit $+ 39.6°$.

Schniderschitsch[1] fand für sein aus Cinchonidin dargestelltes Chlorhydrat für eine 4% Lösung bei $l = 200$ $d = 1.0112$, $t = 20$ eine Ablenkung von $+3.13°$ daraus $+[\alpha]_D$ 40.2°.

Skraup fand für sein Chlorhydrat aus Cinchonin α mit $+ 3° 1'$, für jenes aus Chinin mit $2° 43'$.

Es liefert also das Chinidin ein Zerfallsproduct von denselben chemischen und physikalischen Eigenschaften wie die der anderen drei Chinaalkaloide.

Das krystallisirte Chlorhydrat konnte leicht in die freie Säure übergeführt werden, da nach entsprechender Verdünnung der salzsaueren Lösung durch allmähliges Eintragen von Silberoxyd unschwer jener Moment fixirt werden kann, in dem nur-

[1] Siehe die vorhergehende Mittheilung.

mehr eine verschwindende Menge von Salzsäure vorhanden ist — eine Methode, die sich deshalb als angenehm empfiehlt, weil von der Anwendung des Bleicarbonats und Schwefelwasserstoffs Umgang genommen ist.

Vom zusammengeballten Chlorsilber abfiltrirt und bis zum dünnen Syrup eingedampft, setzen sich nach einigem Stehen grosse, verwachsene Krystalle an, die nur zum Theil wohlausgebildete Flächen zeigen.

Die lufttrockene Substanz schmilzt zwischen 126—127° unter gleichzeitiger Gasentwicklung, entwässert oder geschmolzen von derselben Erscheinung begleitet, zwischen 221°—223°. Unter allmähliger Temperatursteigerung schliesslich zwischen 120°—125° getrocknet gaben

0.1878*g* 0.0168*g* H_2O ab.

	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4+H_2O$	Gefunden
1 Molekül H_2O	8.77	8.89

0.171*g* Trockensubstanz geben 0.3205*g* CO_2 und 0.115*g* H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO_4$
C	51.12	51.26
H	7.3	6.95

Eine 4% Lösung zeigte bei $l = 200$, $d = 1.0123$, $t = 20$ eine Ablenkung von 2° 29′, woraus sich $[\alpha]_D = 30.9°$ berechnet. Schniderschitsch fand unter analogen Bedingungen eine Ablenkung von 2° 25′, Skraup 2° 24′, beziehlich 2° 25′.

Es zeigt also auch die freie Cincholoiponsäure chemisch und physikalisch vollkommene Übereinstimmung mit der gleichzusammengesetzten Säure aus Cinchonin, Chinin und Cinchonidin.

III. Der in Alkohol leicht lösliche Theil des Oxydationsproductes zeigt eine dunkelbraune Färbung. Nachdem der Alkohol abdestillirt und der Destillationsrückstand mit Wasser wieder gelöst war, entstand auf Zusatz von Quecksilberchlorid ein reichlicher, lichtflockiger Niederschlag. Dieser sowohl, als auch dessen Filtrat wurden durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Vom

Quecksilbersulfid getrennt, zeigte das Filtrat des Niederschlages eine lichtgelbe Farbe, während das aus der Quecksilberverbindung eine mehr orangeartige besass. Beide lieferten eingedampft Krystallisationen.

Die aus dem Quecksilberniederschlag entstehende erwies sich als Chininsäure. Die Untersuchung der Krystallisation aus dem Filtrat des Quecksilberniederschlages hat bisher keine positiven Resultate ergeben. Tricarbopyridinsäure ist mit Bestimmtheit nicht vorhanden, ebenso Chininsäure. Dem eigenthümlichen Geruche nach zu schliessen, der beim Erhitzen mit Ätzkalk auftritt, dürften in dieser Fraction Verbindungen enthalten sein, die der zweiten Chinidinhälfte entstammen. Nach Beschaffung von mehr Material beabsichtige ich eine genauere Untersuchung.

Durch die vorliegende Arbeit sind einige Schlüsse bezüglich der Constitution des Chinidins gestattet.

Chinin und Chinidin können nur einen geringen Unterschied in ihrer Constitution haben. Die von Comstock und Königs auf ganz anderem Wege gemachten analogen Beobachtungen finden durch meine Arbeit eine auf so sprödem experimentellen Boden nicht unwichtige Bestätigung. Beide Alkaloide gehen durch Oxydation der ersten Hälfte ihrer Moleküle in Chininsäure über, beide besitzen ein Wasserstoffatom, das sich durch Säureradical ersetzen lässt, und endlich enthalten sie einen gleichgegliederten Rest von acht Kohlenstoffatomen, auf den die Bildung der Cincholoiponsäure zurückzuführen ist. Der Unterschied in ihrer Constitution kann nicht grösser sein als jener zwischen Cinchonin und Cinchonidin. Für die Beziehung zwischen den vier Alkaloiden wäre es von grosser Wichtigkeit festzustellen, ob aus dem Cinchonidin und Chinidin Körper gewonnen werden können, welche dem Cincholoipon aus Cinchonin und Chinin analog zusammengesetzt sind.

Eine Untersuchung darüber ist im Gange.

Zur Kenntniss der sogenannten Senfölessigsäure und der Rhodaninsäure

von

Rudolf Andreasch.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsrealschule in Währing (Wien).

v. Nencki[1] und später Ginsburg und Bondzynski[2] haben gezeigt, dass die Rhodaninsäure mit Aldehyden sehr leicht Condensationsproducte liefert, die derart zu Stande kommen, dass die Wasserstoffatome des Glycolyls mit dem Aldehydsauerstoff verbunden, als Wasser austreten und die Reste sich vereinen. Ein gleiches Verhalten habe ich für das Thiohydantoïn gefunden[3], indem es gelang, dasselbe durch Benzaldehyd in eine Benzylidenthiohydantoïnsäure (Amidinsulfhydrylzimmtsäure) überzuführen. Es liess sich demnach auch bei anderen Körpern der Thiohydantoïngruppe ein ähnliches Verhalten annehmen.

Senfölessigsäure und Benzaldehyd. Carbaminsulfhydrylzimmtsäure.

Zunächst wurde die Senfölessigsäure in dieser Richtung geprüft und ein Condensationsprodukt mit Benzaldehyd darzustellen versucht. Bringt man ein Molekül feingepulverte Senfölessigsäure mit etwas mehr als der theoretischen Menge Benzaldehyd und einem Molekül Ätznatron in wenig Wasser zusammen und setzt soviel Alkohol zu, dass sich die Tropfen des Bittermandelöles gerade lösen, so beginnt bei richtig getroffener Concentration schon nach 10 Minuten die Abscheidung von farblosen

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. [illegible]

[2] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. [illegible]

[3] Monatsh. f. Chemie [illegible]

Krystallblättchen; in verdünnteren Lösungen tritt die Ausscheidung erst nach Stunden auf und ist auch hier nach ein bis zwei Tagen vollendet. Der Krystallbrei wird abgesaugt, zuerst mit Alkohol, später mit etwas Äther gewaschen, wonach die Verbindung meist bereits analysenrein ist. Der neue Körper stellt lebhaft perlmutterglänzende, dünne Blättchen dar, die bei 168° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser und starkem Alkohol ist die Verbindung wenig löslich, beim Kochen mit Wasser tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, so dass man zum Umkrystallisiren am besten mässig verdünnten Weingeist wählt. Die unten angeführte Analyse zeigt, dass hier das Natronsalz einer Carbaminsulfhydrylzimmtsäure (Benzylidencarbaminthioglycolsäure) der Zusammensetzung $C_{10}\,H_8\,N\,S\,O_3\,Na +$ $+ 1\frac{1}{2}\,H_2O$ vorliegt, welches mithin nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$\begin{array}{l} CO - S - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ NH \;-\; CO \end{array} + COH - C_6H_5 + NaOH =$$

$$= H_2N - CO - S - C \begin{array}{l} /\!\!/ CH.C_6H_5 \\ \diagdown COONa \end{array} + H_2O.$$

Analysen:

I. 0·342 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen mit Kaliumbleichromat 0·627 *g* Kohlensäure und 0·105 *g* Wasser, entsprechend 0·171 *g* Kohlenstoff und 0·0117 *g* Wasserstoff.

II. 0·218 *g* Substanz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·062 *g* Natriumsulfat, entsprechend 0·0201 *g* Natrium.

III. 0·270 *g* Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·2535 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·03485 *g* Ba.

Berechnet für			Gefunden		
$C_{10}\,H_8\,Na\,N\,SO_3$			I.	II.	III.
C_{10}	120	48·98	50·00[1]	—	—
H_8	8	3·27	3·42	—	—
Na	23	9 39	—	9·22	—
N	14	5·71	—	—	—
S	32	13·06	—	—	12·91
O_3	48	19·59	—	—	—
Mol. =	245	100·00			

[1] Diese Analyse wurde mit nicht ganz reinem Materiale ausgeführt, daher im Kohlenstoffgehalte eine Differenz von circa 1%.

Die krystallisirte Substanz enthält noch $1^1/_2$ Moleküle Wasser, welche bei 100—105° im Trockenschranke entweichen.

I. 0·291 *g* Substanz verloren 0·029 *g* Wasser.

II. 0·421 *g* Substanz verloren 0·042 *g* Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_8NaNSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
9·93% H_2O	9·97	9·98%

Benzylidensenfölessigsäure. Zur Darstellung der freien Säure wurde die erwärmte wässerige Lösung des Natriumsalzes mit Salzsäure versetzt und der sofort ausfallende weisse, krystallinische Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält lebhaft glänzende, farblose Blättchen, welche bei 242° schmelzen und unter dem Mikroskope als Täfelchen von rhombischem Umrisse erscheinen, an welchen häufig Zwillingsbildung zu beobachten ist. Aus der mit exsiccatortrockener Substanz ausgeführten Analyse geht hervor, dass dieser Körper nicht die eigentliche Benzylidencarbaminthioglycolsäure, sondern die um ein Molekül Wasser ärmere Verbindung, also die Benzylidensenfölessigsäure ist, der mithin die Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} CO-S-C{=}CH.C_6H_5 \\ \;| \qquad\quad\; | \\ NH\;-\;CO \end{array}$$

zukommt. Eine derartige Anhydridbildung hat nichts Auffälliges an sich, da ähnliche Vorgänge in dieser Gruppe beobachtet werden: so geht z. B. die Thiohydantoïnsäure durch Auflösen in Lauge und Wiederausfällen mit Säure mindestens theilweise in ihr Anhydrid, das Thiohydantoïn über.

Analyse:

0·2605 *g* Substanz gaben, mit Kaliumbleichromat verbrannt, 0·5625 *g* Kohlensäure und 0·086 *g* Wasser, entsprechend 0·15341 *g* Kohlenstoff und 0·00955 *g* Wasserstoff.

Berechnet für $C_{10}H_7NSO_2$	Gefunden
58·54% C	58·89% C
3·41% H	3·67% H

Der Körper ist in kaltem und heissem Wasser nahezu unlöslich, schwer löslich in kaltem Weingeist, leichter in heissem und kann daraus umkrystallisirt werden.

Die Benzylidensenfölessigsäure lässt sich auch aus dem Condensationsproducte von Thiohydantoïn und Benzaldehyd, der früher beschriebenen Amidinthiozimmtsäure (oder richtiger Amidinsulfhydrylzimmtsäure), durch Kochen mit Salzsäure gewinnen.

Dazu löst man die Amidinsulfhydrylzimmtsäure in heisser, concentrirter Salzsäure auf, kocht einige Zeit damit, wobei man bald die Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages bemerkt, dampft dann zur Trockne ein und zieht mit Wasser aus; der unlösliche Rückstand wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt und zeigt danach alle Eigenschaften des aus Senfölessigsäure gewonnenen Carbaminsulfhydrylzimmtsäureanhydrides. Beide Proben schmolzen an demselben Thermometer genau zu gleicher Zeit bei 242° C.

In der wässerigen Lösung des Rückstandes ist nur Salmiak enthalten.

Der Process entspricht also dem Übergange des Thiohydantoïns in Senfölessigsäure unter Austritt von Ammoniak bei der Einwirkung von Säuren, wobei in diesem Falle allerdings gleichzeitig Anhydridbildung erfolgt:

$$\begin{array}{l} HN = C—S—C = CH.C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ \quad NH_2 \quad CO\,OH \end{array} + HCl = \begin{array}{l} CO—S—C = CH.C_6H_5 \\ \;\; | \qquad\quad\; | \\ NH \;—\; CO \end{array} + NH_4Cl.$$

Sulfonbenzylidensenfölessigsäure; Constitution der Rhodaninsäure.

Von J. Ginsburg und S. Bondzynski wurde vor einiger Zeit[1] durch Erhitzen von Benzylidenrhodaninsäure mit dem vierfachen Gewichte Schwefelsäure, Eingiessen in Wasser und Zusatz von Natronlauge das Natronsalz einer Säure erhalten, welche ihrer empirischen Formel nach als ein Oxydationsproduct der Benzylidenrhodaninsäure erscheint:

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 113 bis 124.

$$C_{10}H_7NS_2O + 4O = C_{10}H_7NS_2O_5$$

Benzylidenrhodaninsäure. Neue Säure.

Da Ginsburg und Bondzynski der Rhodaninsäure (und sonach auch der Benzylidenrhodaninsäure) nicht die ihr von Liebermann zugeschriebene Constitutionsformel mit ringförmiger Bindung beilegen, sondern sie nach dem Vorgange von v. Nencki als den Rhodanester der Thioglycolsäure betrachten, so stellen sie für die erwähnte neue Säure folgende drei Constitutionsformeln auf:

C_6H_5	$C_6H_4.OH$	$C_6H_4.SO_3H$
|	|	|
C—OH	CH	CH
‖	‖	‖
HSO_3—C—CO.SCN	HSO_3—C—CO.SCN	HO—C—CO.SCN,

von welchen sie die dritte für die wahrscheinlichste halten; ihrer Säure legen sie daher den Namen Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure bei.

Nach den obigen Untersuchungen über die Benzylidensenfölessigsäure konnte es für mich kaum zweifelhaft sein, dass die von den genannten Autoren erhaltene Benzylidenrhodaninoxysulfonsäure nichts anderes als eine Sulfonsäure der Benzylidensenfölessigsäure sei.

War diese Voraussetzung richtig, so musste man aus der Benzylidensenfölessigsäure durch Behandlung mit Schwefelsäure einen Körper von den gleichen Eigenschaften, wie ihn Ginsburg und Bondzynski dargestellt haben, bekommen.

Der Versuch hat diese Ansicht auch bestätigt.

Erhitzt man die freie Benzylidensenfölessigsäure oder noch bequemer das oben beschriebene Natronsalz der um ein Molekül Wasser reicheren Verbindung mit dem vierfachen Gewichte concentrirter Schwefelsäure längere Zeit auf 150°, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich etwas dunkler, wobei kaum merkliche Spuren von Schwefeldioxyd entweichen. Sobald eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser nur mehr einen geringen Niederschlag gibt, giesst man das abgekühlte Reactionsproduct in viel Wasser, filtrirt von dem ausfallenden Nieder-

schlage ab und setzt zu dem Filtrate Natronlauge. Wenn auch die Reaction noch stark sauer ist, so beginnt bereits ein in dünnen Schüppchen auftretendes Natronsalz auszufallen, das aus heissem Wasser umkrystallisirt perlmutterglänzende Blättchen oder Schüppchen bildet. Die Analyse führte zur Formel des Natronsalzes einer Sulfonbenzylidensenfölessigsäure $C_{10}H_6(SO_3Na)NSO_2$; da man sich den Eintritt der Sulfongruppe wohl kaum anders als in den aromatischen Kern erfolgt denken kann, kommt der entsprechenden Säure folgendes Formelschema zu:

$$\begin{array}{l} CO-S-C = CH.C_6H_4.SO_3H \\ | \qquad\quad | \\ NH \;-\; CO \end{array}$$

Analysen.

I. 0·217 *g* Substanz gaben beim zweimaligen Abrauchen mit Schwefelsäure 0·049 *g* Natriumsulfat, entsprechend 0·01588 *g* Natrium.

II. 0·351 *g* Substanz gaben 0·079 Natriumsulfat, entsprechend 0·02561 *g* Natrium.

III. 0·249 *g* Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat etc. 0·3735 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·05135 *g* Schwefel

Berechnet für $C_{10}H_6(SO_3Na)NSO_2$	Gefunden I.	II.	III.
7·49% Na	7·32	7·30	—
20·85% S	—	—	20·62

Zum Vergleiche wurde nun aus Benzylidenrhodaninsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure nach dem Vorgange von Ginsburg und Bondzynski das entsprechende Natronsalz dargestellt und in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen übereinstimmend gefunden. Beide Salze bilden beim raschen Erkalten ihrer heissen wässerigen Lösungen glänzende dünne Schüppchen, die in der Flüssigkeit eine ähnliche Erscheinung darbieten, wie man sie etwa beim Umkrystallisiren von Bleijodid beobachtet. Getrocknet bildet das Salz eine perlmutterglänzende, schuppige Krystallmasse, die unter dem Mikroskope betrachtet, etwas gestreckte, sechsseitige Täfelchen mit häufig bogenförmigen Kanten aufweist. Der Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen; im Capillarrohre im Quecksilberdampfe erhitzt, färbt sich das

Salz unter Zersetzung dunkel und sintert zusammen, ohne eigentlich zu schmelzen.[1]

Die Identität dieser beiden Körper lässt wohl den Rückschluss zu, dass auch die beiden Muttersubstanzen, das ist die Benzylidensenfölessigsäure und die Benzylidenrhodaninsäure, respective Senfölessigsäure und Rhodaninsäure selbst eine analoge Constitution besitzen oder mit anderen Worten, dass der Rhodaninsäure nicht die ihr von v. Nencki und seinen Schülern zugeschriebene Constitution eines Rhodanesters der Thioglycolsäure (II) zukommt, sondern dass dieselbe eine ringförmige Atomgruppirung (III) besitzt und sich von der Senfölessigsäure nur durch die Ersetzung eines Sauerstoffatomes durch ein Schwefelatom unterscheidet, wie dies C. Liebermann zuerst ausgesprochen hat.

I.	II.	III.
$\begin{array}{l} CO-S-CH_2 \\ \vert \qquad\quad \vert \\ NH - - CO \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_2.SH \\ \vert \\ CO.SCN \end{array}$	$\begin{array}{l} CS-S-CH_2 \\ \vert \qquad\quad \vert \\ NH - - CO \end{array}$
Senfölessigsäure.	Rhodaninsäure nach v. Nencki.	Rhodaninsäure nach Liebermann.

Danach hat man sich die Bildung der Sulfonbenzylidensenfölessigsäure aus Benzylidenrhodaninsäure durch Einwirkung von Schwefelsäure in folgenden zwei Phasen ablaufend zu denken; zuerst wirkt die Schwefelsäure derart ein, dass das eine Schwefelatom des Rhodaninsäurerestes durch Sauerstoff ersetzt wird, das heisst, dass Benzylidensenfölessigsäure gebildet wird:

$$\begin{array}{l} CS-S-C = CH.C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad + H_2SO_4 = H_2O + SO_2 + S + \\ NH -- CO \end{array}$$

$$+ \begin{array}{l} CO-S-C = CH.C_6H_5 \\ \\ NH - - CO \end{array}$$

Im zweiten Stadium des Processes findet dann die Substitution durch die Sulfongruppe statt, indem gleichzeitig der früher

[1] Bei Behandlung der Salze mit Salpetersäure resultiren gelb gefärbte Nitroproducte.

abgeschiedene Schwefel sich mit der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd umsetzt. Dass bei dem Processe wirklich Schwefelabscheidung erfolgt, erkennt man daran, wenn man die Einwirkung vorzeitiger unterbricht und die Reactionsmasse in Wasser giesst; man findet dann nicht selten in dem ausfallenden Niederschlage Kugeln von geschmolzenem Schwefel.

Auch A. Hantzsch und J. H. Weber nehmen in ihrer Abhandlung über die Verbindungen des Thiazols (Pyridin der Thiophenreihe)[1] für die Rhodaninsäure die ihr zuerst von Liebermann beigelegte Constitution an.[2]

Sprechen also die vorstehend gebrachten Untersuchungen auch sehr für die Liebermann'sche Formel der Rhodaninsäure, so liesse sich dagegen doch der Einwand erheben, dass die unter obigen Umständen verlaufende Einwirkung der Schwefelsäure kein richtiges Mittel abgibt, um Constitutionsfragen zu erledigen, da bei der höheren Temperatur intramolekulare Umlagerungen umsoweniger ausgeschlossen sind, als gerade Hantzsch und Weber eine solche Atomverschiebung bei den Rhodanderivaten des Acetons beobachtet haben.

Es ist aber noch ein wichtiges Moment hervorzuheben, welches sehr für die Ringformel der Rhodaninsäure und gegen die Auffassung von v. Nencki spricht. Nach letzterer enthielte die Rhodaninsäure als Rhodanester der Thioglycolsäure noch eine freie Sulfhydrylgruppe:

$$CNS.CO - CH_2.SH.$$

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 20, 3118.

[2] Durch die interessanten Ausführungen der Verfasser werden die Verbindungen der ganzen Thiohydantoïngruppe in ein neues Licht gerückt, indem sie nun als Derivate des Thiazols

```
CH — N
‖    ‖
CH   CH
 \ S /
```

erscheinen; es wäre daher auch eine andere Bezeichnungsweise sehr am Platze, um manchen älteren Namen, zum Beispiel den der „Senfölessigsäure" durch einen richtigeren zu ersetzen. Wenn ich trotzdem die bisherige Bezeichnungsweise beibehalten habe, so geschah es desshalb, um nicht in ein fremdes Arbeitsgebiet einzugreifen, da sich Hantzsch und Weber weitere Versuche in dieser Körpergruppe vorbehalten haben.

Nun geben aber, soweit dies untersucht, Körper mit einer Sulfhydrylgruppe in alkalischer Lösung auf Zusatz von etwas Eisenchlorid rothe, violette oder grüne Färbungen, wobei gleichzeitig der Wasserstoff der SH-Gruppe oxydirt wird. Ich habe diese Reaction zuerst bei der Thioglycolsäure beschrieben. Dieselbe ist später von Claesson[1] verallgemeinert worden. Es ist mir nun niemals gelungen, eine ähnliche Farbenreaction weder mit Rhodaninsäure noch mit Benzylidenrhodaninsäure zu erhalten, was wohl gegen die Anwesenheit von Sulfhydrylgruppen in diesen Körpern sprechen dürfte.

Auch die Sulfhydrylzimmtsäure

$$C_6H_5.CH = C(SH) - COOH,$$

welche nach Bondzynski leicht durch Spaltung der Benzylidenrhodaninsäure mittelst Baryt erhalten wird, gibt eine entsprechende Eisenreaction.

Suspendirt man eine kleine Menge derselben in Wasser versetzt dann mit ein paar Tropfen einer stark verdünnten Eisenchloridlösung und fügt nun Ammoniak zu, so erhält man eine tiefsmaragdgrün gefärbte Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen allmählich abblasst, indem durch Oxydation, wobei das Eisenchlorid als Sauerstoffüberträger fungirt, die ebenfalls von Bondzynski beschriebene Disulfidzimmtsäure entsteht.

Auch der von J. Berlinerblau[2] aus α-Chlorpropionsäure und Rhodanammonium dargestellte Körper, welche sonach ein Homologes der Rhodaninsäure bildet, ist nicht als Sulfocyanäther der α-Thiomilchsäure aufzufassen, sondern besitzt die folgende, der Rhodaninsäure nachgebildete Constitutionsformel:

$$\begin{array}{l} CS-S-CH-CH_3 \\ \;| \qquad\quad\; | \\ NH---CO. \end{array}$$

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 14, 411.
[2] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 19, 124.

Über eine neue Synthese der Rhodaninsäure

von

Julian Freydl.

Durch Einwirkung von Halogenderivaten der Fettsäuren auf Thioharnstoffe oder Rhodanammonium, respective Rhodanwasserstoff entstehen bekanntlich unter Austritt von Halogenwasserstoff Körper, welche man als Verbindungen der Thiohydantoïngruppe im weiteren Sinne des Wortes zusammenfassen kann. Dieselben geben, wie aus den Untersuchungen von Andreasch, Maly, Liebermann und Lange, v. Nencki und dessen Schülern u. A. hervorgeht, bei der Einwirkung von Alkalien oder Metallsalzen neben einer Thiofettsäure (oder richtiger Sulfhydrylfettsäure) entweder Cyanamid (eigentliche Thiohydantoïne) oder Cyansäure, respective deren Zersetzungsproducte, Kohlensäure und Ammoniak (Senfölessigsäure, Carbaminthioglycolsäure) oder endlich Rhodanwasserstoff (Rhodaninsäure).

Für die eigentlichen Thiohydantoïne ist auch eine Synthese aus diesen ihren Zerfallsproducten nachgewiesen worden; so erhielt R. Andreasch aus Cyanamid und Thioglycolsäure das Thiohydantoïn par excellence[1] und aus Thioglycolsäure und den entsprechenden Cyanamiden das Allyl- und Phenylthiohydantoïn.[2] Von Will wurde diese Reaction auch auf andere Körper mit ähnlicher Constitution, wie den Äthylester der Phenylimidophenylcarbaminthiosäure[3] ausgedehnt, indem er zeigte, dass sich der-

[1] Monatshefte f. Chemie, 1, 422.

[2] 2, 775.

[3] chem. Gesellsch. 15, 1308 u. 1312.

selbe synthetisch aus Äthylmercaptan und Carbodiphenylimid aufbauen lässt:

$$\begin{array}{lcl} NC_6H_5 & & NC_6H_5 \\ \| & & \| \\ C & + HS.C_2H_5 = & C—S—C_2H_5 \\ \| & & | \\ NC_6H_5 & & NHC_6H_5 \end{array}$$

Dagegen ist noch keine Synthese der anderen Körper der Thiohydantoïngruppe versucht worden.

Ich liess desshalb auf Thioglycolsäure Rhodanwasserstoff einwirken, um so zur Rhodaninsäure zu gelangen.

Die Versuchsanordnung war folgende: Thioglycolsäure, aus Kaliumsulfhydrat und Chloressigsäure gewonnen, wurde in absolutem Alkohol gelöst, dazu ein Überschuss von Rhodankalium gegeben und in die Lösung nun Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach längerem Stehen wurde die äusserst stark riechende Flüssigkeit sammt dem abgeschiedenen Chlorkalium am Wasserbade verdampft, der gelbliche krystallinische Rückstand in heissem Wasser aufgenommen, von einem sich ausscheidenden gelben, übelriechenden Öle (Thioglycolsäureester?) getrennt und die beim Erkalten ausfallenden Krystalle mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sie zeigten danach alle physikalischen und chemischen Eigenschaften der Rhodaninsäure v. Nencki's und auch deren Schmelzpunkt von 168°. Die Analyse der Substanz bestätigte, dass Rhodaninsäure vorlag.

Bei der Analyse gestaltete sich die Schwefelbestimmung besonders schwierig, wie schon v. Nencki hervorhebt; nach der Methode von Carius wurden stets zu niedrige Zahlen (41% statt 48%) erhalten, während beim Erhitzen mit Soda und Kaliumchlorat Verpuffung eintrat.

Erst auf folgende Art wurden brauchbare Zahlen erhalten.

Die Substanz wurde zuerst im Rohre mit viel Soda, der nur etwas Salpeter beigemischt war, geglüht, nach dem Erkalten die Masse in Wasser gelöst, die Lösung in einer Platinschale verdampft und durch neuerliches Glühen unter Zusatz von Salpeter vollständige Oxydation bewirkt.

Analyse.

I. 0·2245 *g* Substanz gaben beim Verbrennen mit Kaliumbichromat 0·222 *g* Kohlensäure und 0·048 *g* Wasser, entsprechend 0·0605 *g* Kohlenstoff und 0·0053 *g* Wasserstoff.

II. 0·162 *g* Substanz gaben 15 cm^3 Stickstoff bei 19° und 736 *mm* Barometerdruck.

III. 0·243 *g* Substanz gaben, wie oben angegeben, behandelt, 0·845 *g* Baryumsulfat, entsprechend 0·116 *g* Schwefel.

Berechnet für	Gefunden		
$C_3H_3NS_2O$	I.	II.	III.
27·06% C	26·97	—	—
2·25% H	2·38	—	—
10·25% N	—	10·29	—
48·12% S	—	—	47·76

Da der auf gewöhnliche Weise dargestellten Thioglycolsäure möglicherweise etwas Chloressigsäure beigemengt sein konnte, welche dann mit den vorhandenen Rhodanverbindungen zu Rhodaninsäure zusammentreten würde, wurde der Versuch, um ihn vollends einwandsfrei zu machen, nochmals mit ganz reiner Thioglycolsäure wiederholt, die aus durch Zersetzung von Thiohydantoïn mit Barythydrat gewonnenem Barytsalze dargestellt worden war; das Ergebniss war dasselbe.

Zur weiteren Identificirung der Rhodaninsäure wurde noch durch Einwirkung von Eisenchlorid das Rhodaninroth dargestellt.

Die Rhodaninsäure ist demnach in dem vorstehend beschriebenen Versuche nach folgender Gleichung entstanden:

$$CNSH + \begin{array}{c} HS-CH_2 \\ | \\ HO-CO \end{array} = \begin{array}{c} CS-S-CH_2 \\ |\qquad\quad | \\ NH--CO \end{array} + H_2O$$

Diese synthetische Bildung der Rhodaninsäure aus Rhodanwasserstoff und Thioglycolsäure spricht scheinbar zu Gunsten der Ansicht von v. Nencki, welcher die Rhodaninsäure als Rhodanester der Thioglycolsäure anspricht:

$$HS-CH_2-COSCN.$$

Gestützt aber auf die Untersuchungen und Ausführungen von R. Andreasch[1] glaube ich dennoch, dass man diese Synthese der Bildung von Thiohydantoïn aus Cyanamid und Thioglycolsäure an die Seite zu setzen hat, das heisst, dass auch der Rhodaninsäure die Ringformel zukommt:

$$\begin{array}{ccc} CS & -S- & CH_2 \\ | & & | \\ NH & -\ - & CO \end{array}$$

Vielleicht erklärt man den Mechanismus der Reaction am richtigsten, wenn man zunächst eine Anlagerung von Rhodanwasserstoff an die Sulfhydrylgruppe der Thioglycolsäure annimmt:

$$\begin{array}{ccc} CS & -S- & CH_2 \\ | & & | \\ NH_2 & HO- & CO \end{array},$$

wodurch eine Thiocarbaminthioglycolsäure entstünde, welche dann unter Wasseraustritt und ringförmigen Zusammenschluss Rhodaninsäure bildet.

Sehr wahrscheinlich wird auch diese Reaction nicht nur in dem einen Falle Giltigkeit haben, sondern allgemeiner Anwendung fähig sein; ebenso dürfte unter passenden Versuchsbedingungen aus Thioglycolsäure und Cyansäure Carbaminthioglycolsäure oder deren Anhydrid, die sogenannte Senfölessigsäure, erhältlich sein.

---

[1] Diese Berichte, vorstehende Abhandlung.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. II. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

IV. SITZUNG VOM 7. FEBRUAR 1889.

Die Gesammtsitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften vom 31. Jänner l. J. wurde von Seiner Excellenz dem Präsidenten Ritter v. Arneth mit einer Ansprache eröffnet, in welcher derselbe mit schmerzbewegten Worten des unermesslichen Verlustes gedachte, den das Kaiserhaus, die Monarchie und die Wissenschaft durch den so urplötzlichen erschütternden Tod Seiner k. und k. Hoheit des

Durchlauchtigsten Kronprinzen Rudolph

erlitten. An eine kurze Schilderung seiner wahrhaft seltenen geistigen Begabung, seines regen Sinnes und feinen Verständnisses für eine glückliche Lösung der schwierigen Fragen der Zeit, seiner bezaubernden persönlichen Liebenswürdigkeit, seiner Begeisterung für die Interessen der Wissenschaft und seiner lebhaften Sympathien für die Träger derselben knüpft der Präsident den Antrag, als Zeichen der schmerzlichsten Trauer der Akademie um ihr dem Alter nach jüngstes, der Stellung nach aber hervorragendstes Ehrenmitglied, die Sitzung, ohne weiter auf die zu verhandelnden Geschäftsgegenstände einzugehen, zu schliessen.

Die Versammlung, welche stehend die Ansprache des Präsidenten entgegennahm, trennte sich in tiefer Bewegung.

Der Secretär legt die erschienenen Sitzungsberichte Bd. 97, Abtheilung III, Heft VII—X (Juli-December 1888), ferner Bd. 9, Heft X, (December 1888) der Monatshefte für Chemie vor.

Ferner legt der Secretär eine eingesendete Abhandlung des Ingenieurs F. Rogel, Assistent an der k. k. Staatsgewerbeschule in Graz: „Zur Theorie der Gamma-Function“ vor.

Herr Dr. Isidor Altschul, k. rumän. Bezirksarzt in Turn Severin, übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches die Aufschrift führt: „Über das Verhältniss des Luftdruckes zur Elektricität“.

Der Secretär theilt aus einem ihm zugekommenen Schreiben des Geologen Dr. Ludolf Griesbach den wesentlichen Inhalt betreffs einer von demselben im Sommer v. J. in den Gebirgen zwischen Kabul und Ghazni unternommenen Forschungsreise mit.

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Das Netzhautbild des Insectenauges“.

Herr Dr. Eduard Freiherr v. Haerdtl, Privatdocent für Astronomie an der k. k. Universität zu Innsbruck, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Bahn des periodischen Kometen Winnecke in den Jahren 1858—1886“ (II. Theil).

Herr Dr. Oskar Simony, Professor an der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien, erstattet einen orientirenden Vorbericht über seine 1888 auf eigene Kosten unternommene Reise nach Tenerife behufs photographischer Aufnahmen des ultravioletten Endes des Sonnenspektrums vom Gipfel des Pik de Teyde (3711 *m*) sowie von der im Ostgehänge des Rambletakegels 3260 *m* hoch gelegenen Station Alta vista.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

A Manual of the Geology of India. Part IV. Mineralogy. by F. R. Mallet. Published by Order of the Government of India. Calcutta, 1887; 8⁰.

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. Report on the scientific results. Vol. XXVIII. Zoology. Published by Order of Her Majesty's Government, London, 1888; 4⁰.

Wüllerstorf-Urbair, B. Freih. v., Vermischte Schriften des k. k. Viceadmirals Bernhard Freiherrn von Wüllerstorf-Urbair. (Als Manuscript gedruckt.) Herausgegeben seiner Witwe Ihrer Exc. Frau Leonie Wüller-Rothkirch. Graz, 1889; 8⁰.

V. SITZUNG VOM 14. FEBRUAR 1889.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine in der Torpedofabrik in Fiume ausgeführte Arbeit: „Über den Ausfluss stark verdichteter Luft“, von Prof. Dr. P. Salcher und John Whitehead.

Das c. M. Herr Prof. F. Lippich in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über die Bestimmung von magnetischen Momenten, Horizontalintensitäten und Stromstärken nach absolutem Masse“.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: „Über einige Derivate des Cyanamids“, von A. Smolka und A. Friedreich.

Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Graz übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn D. Wiegmann ausgeführte Untersuchung: „Über das Morphin“.

Der Secretär legt eine von Frau Katharina Kudelka in Linz übermittelte Abhandlung aus dem Nachlasse ihres verstorbenen Gatten, des Herrn Prof. Dr. J. Kudelka, unter dem Titel: „Endgiltige Feststellung der Polarisationsebene“ vor.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Bohuslaw Brauner, Adjunct und Privatdocent an der k. k. böhmischen Universität in Prag, vor, mit der Aufschrift: „Über eine Anomalie des periodischen Systems.“

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine im zoologischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Dr. R. v. Schaub: „Über marine Hydrachniden nebst einigen Bemerkungen über *Midea* (Bruz.)."

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über den Durchgang von Elektricität durch sehr schlechte Leiter," von Hugo Koller.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

International Polar Expedition, Report on the Proceedings of the United States Expedition to Lady Franklin Bay, Grinnell Land. Vol. I. (With 4 Plates, 6 Maps and Charts, 11 Illustrations in the Text.) By Adolphus W. Greely. Washington 1888; 4°.

Studien über einige Derivate des Cyanamids

von

A. Smolka und A. Friedreich.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

Im Nachstehenden geben wir die Ergebnisse der Untersuchungen über einige Abkömmlinge des Cyanamids, welche besonders das Dicyandiamidin, Melamin, Ammelin, die Melanurensäure und das Biuretdicyanamid zum Gegenstande hatten; nebenbei zogen wir auch das Biguanid in den Kreis unserer Betrachtungen.

Diese Studien bezwecken, Synthesen von Derivaten des Cyanamids (Cyanverbindungen) experimentell durchzuführen, und auf diesem Wege, sowie aus anderweitigen, noch zu verfolgenden Reactionen Aufschlüsse über die Constitution mancher Körper dieser Reihe zu erlangen. Die Frage über die Constitution der im Nachfolgenden behandelten Verbindungen lassen wir — soweit sie noch offen ist — vorläufig unberührt; wir gedenken noch mehr experimentelles Beweismaterial beizubringen, welches eine mehrseitigere Erörterung dieser Frage zulässt.

I. Biguanid.

(Guanylguanidin.)

Zu Versuchen, welche das Ammelin zum Gegenstande hatten, brauchten wir Biguanid; zum Zwecke einer raschen Darstellung desselben suchten wir die von uns[1] beschriebene Synthese der Biguanide in der Weise zu vereinfachen und rascher ausführbar zu machen, dass wir Dicyandiamid nicht mit Salmiak und

[1] Monatshefte für Chemie IX. 228.

Alkohol im Rohr einschlossen, sondern beide Substanzen zusammenschmolzen. Bei etwa 160° wurde das Gemisch, das etwas mehr als die berechnete Menge von Ammoniumchlorid enthielt, weich; nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser gab die Lösung mit Kupfervitriol und Natronlauge den bekannten rosenrothen Niederschlag von Biguanidkupfer.

Auch Ammoniumsulfat reagirt beim Erhitzen auf Dicyandiamid; bei 145—150° beginnt die Mischung zu erweichen, eine Umwandlung, welche bei 170—175° C ihren Höhepunkt erreicht, wobei sich indessen bereits Ammoniak zu entwickeln beginnt; man unterbricht nun den Process. Die Lösung der Schmelze gibt mit Kupfersulfat und Natronlauge ebenfalls eine rothe Fällung. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Biguanidsulfat wurde bei 110° entwässert und analysirt.

0·2381 *g* des wasserfreien Salzes gaben 0·1817 *g* $BaSO_4$ = = 0·0624 *g* oder 26·19% SO_3 (Biguanidsulfat $[C_2H_7N_5]_2 \cdot H_2SO_4$ verlangt 26·67% SO_3).

Diese Darstellungsweise der Salze des Biguanids beruht, wie erwähnt, durchaus nicht auf neuem Princip. Im Wesen rührt ja diese Synthese schon von Herth[1] her, und auch Rathke[2] fand, dass sich beim Einschliessen von Dicyandiamid mit Salmiak und Wasser im Rohr secundär etwas Biguanid bildet. Wir glaubten, sie aber doch aus dem Grunde veröffentlichen zu sollen, weil sie sich wegen ihrer sehr leichten und raschen Ausführbarkeit ganz besonders zur Anwendung empfiehlt.

II. Dicyandiamidin.

Guanylharnstoff.

Das Dicyandiamidin unterscheidet sich bekanntlich dadurch vom Biguanid, dass in diesem eine Imidgruppe durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist.

Das Biguanid entsteht nach Rathke[3] durch Vereinigung von Cyanamid mit Guanidin, nach Herth[4] durch Vereinigung von Dicyandiamid mit Ammoniak.

[1] Monatshefte für Chemie I, [illegible]
[2] Berl. Ber. XVIII, [illegible]
[3] Daselbst XII, [illegible]
[4] L. c.

Alle Wahrscheinlichkeit sprach dafür, dass Dicyandiamidin entstehen müsse, wenn man bei diesen Synthesen an Stelle des Cyanamids, des Guanidins oder Dicyandiamids eine Verbindung nimmt, die sich von den angeführten Substanzen dadurch unterscheidet, dass sie statt einer Imidgruppe ein Sauerstoffatom enthält. Die Wahl dieser Verbindungen war von vornherein bestimmt: dem Guanidin entspricht der Harnstoff, dem Cyanamid die Cyansäure. Statt Dicyandiamid nahmen wir die Amidodicyansäure $C_2H_3N_3O$, von der es sowohl ihrer Bildung aus dem Dicyandiamid, wie ihrer Synthese aus Cyanamid und Cyansäure nach sehr wahrscheinlich ist, dass sie in dem gewünschten Verhältnisse zum Dicyandiamid steht:

$$\underset{\text{Dicyandiamid.}}{CN-NH-C(NH)-NH_2} + H_2O = \underset{\text{Amidodicyansäure.}}{CN-NH-CO-NH_2} + NH_3$$

$$\underset{\text{Cyanamid.}}{CN-NH_2} + \underset{\text{Cyansäure.}}{CO.NH} = \underset{\text{Amidodicyansäure.}}{CN-NH-CO-NH_2}$$

a) Wie nun Dicyandiamid, d. i. nach Bamberger[1] Cyanguanidin, mit Ammoniak, Biguanid oder Guanylguanidin gibt, so sollte auch die Amidodicyansäure, d. i. Cyanharnstoff,[2] mit Ammoniak Dicyandiamidin, d. i. Guanylharnstoff, geben:

$$\underset{\text{Dicyandiamid.}}{CN-NH-C(NH)-NH_2} + NH_3 = \underset{\text{Biguanid.}}{NH_2-C(NH)-NH-C(NH)-NH_2}$$

$$\underset{\text{Amidodicyansäure.}}{CN-NH-CO-NH_2} + NH_3 = \underset{\text{Dicyandiamidin.}}{NH_2-C(NH)-NH-CO-NH_2}$$

Um Gewissheit darüber zu erlangen, haben wir amidodicyansaures Silber (aus Cyanamid und cyansaurem Kalium in bekannter Weise dargestellt) einige Stunden mit Salmiak und Wasser im Rohr auf 130—140° erhitzt. Der filtrirte Röhreninhalt gab mit

[1] Berl. Ber. XVI. 1074.

[2] Diese unsere Ansicht über die Constitution der Amidocyansäure theilt auch Herr Dr. Eug. Bamberger, wie aus einer Privatmittheilung desselben hervorgeht. Wir werden auf diese Mittheilung, die eine Fülle von schätzenswerthen Beiträgen zur Lösung der Frage über die Constitution einiger Derivate des Cyanamids enthält, bei späterer Gelegenheit zurückkommen.

Kupfervitriol und Natronlauge eine rothe Fällung von Dicyandiamidinkupfer:

0·4033 *g* der wasserfreien Substanz gaben 0·1182 *g* Cu_2S = = 0·0944 *g* oder 23·40% Cu; Dicyandiamidinkupfer $(C_2H_5N_4O)_2Cu$ verlangt 23·89% Cu.

Bei diesem Processe entstand also thatsächlich Dicyandiamidin.

b) Rathke[1] erhielt Biguanid durch Digestion von Guanidinsalzen mit Cyanamid am Wasserbade.

Wir versuchten Dicyandiamidin in ganz analoger Weise darzustellen, indem wir eine Lösung von Harnstoff mit Cyanamid ein bis zwei Tage am Wasserbade digerirten. Darnach färbte sich die Lösung auch wirklich nach Zusatz von Kupfervitriol und Natronlauge roth, ein Niederschlag entstand jedoch nicht; es bildeten sich eben nur sehr geringe Mengen von Dicyandiamidin; dass es aber entstanden war, kann wohl als sicher angenommen werden, der Bildungsprocess ist ja ganz derselbe, wie bei der entsprechenden Synthese des Biguanids:

$$\underset{\text{Guanidin.}}{NH_2-C(NH)-NH_2} + \underset{\text{Cyanamid.}}{CN-NH_2} = \underset{\text{Biguanid.}}{NH_2-C(NH)-NH-C(NH)-NH_2}$$

$$\underset{\text{Harnstoff.}}{NH_2-CO-NH_2} + \underset{\text{Cyanamid.}}{CN-NH_2} = \underset{\text{Dicyandiamidin.}}{NH_2-CO-NH-C(NH)-NH_2}$$

Eine Bildung von Biguanid, welches auch mit Kupfersalzen rothe Verbindungen gibt, ist ausgeschlossen; denn es ist kein Ammoniak gegenwärtig gewesen und konnte sich auch weder aus Cyanamid noch aus Harnstoff beim blossen Digeriren am Wasserbade bilden.

c) Nun erübrigte noch der dritte Fall: die Vereinigung von Guanidin mit Cyansäure zu Dicyandiamidin, welche ebenfalls der Synthese des Biguanids aus Guanidin und Cyanamid entspricht.

$$\underset{\text{Guanidin.}}{NH_2-C(NH)-NH_2} + \underset{\text{Cyansäure.}}{CO-NH} = \underset{\text{Dicyandiamidin.}}{NH_2-C(NH)-NH-CO-NH_2}$$

Beim Zusammenschmelzen von Guanidinchlorhydrat mit Kaliumcyanat entsteht allerdings etwas Dicyandiamidin, jedoch nur in sehr geringer Menge; laugt man nämlich die Schmelze

[1] [illegible]

aus und versetzt die Lösung mit Kupfersulfat und Natronlauge, so tritt eine schwache Rothfärbung ein.

Besser ist die Ausbeute, wenn man Guanidincarbonat mit Cyanursäure auf 150—160° erhitzt; ohne dass ein eigentliches Schmelzen stattfände, reagiren beide Substanzen auf einander und das Ganze erweicht. Das Filtrat von der mit Wasser ausgelaugten Schmelze gibt mit Kupfervitriol und Natronlauge einen rothen Niederschlag.

0·3784 *g* des trockenen Niederschlages gaben 0·1106 *g* Cu_2S = = 0·0883 *g* = 23·34% Cu (gegen 23·89% Cu, welche im Dicyandiamidinkupfer $(C_2H_5N_4O)_2Cu$ enthalten sind.)

Bei dieser Reaction zerfällt die Cyanursäure unter dem Einflusse des Guanidinsalzes in Cyansäure und diese addirt sich dann zu dem Guanidin; in ganz ähnlicher Weise findet die Bildung von Ammelin[1] aus Dicyandiamid und Cyanursäure statt, bei der sich ebenfalls die aus der letzteren entstehende Cyansäure zu dem Dicyandiamid addirt.

Bemerkt sei hier noch, dass Dicyandiamidinsalze mit Nickelsalzen und Natronlauge gelbe, und mit Kobaltsalzen und Natronlauge dunkelrothe Lösungen geben; das Dicyandiamidin verhält sich also auch in dieser Beziehung wie die Biguanide, welche ebenfalls gelbe Nickel- und rothe Kobaltverbildungen bilden; nur sind diese Metallverbindungen des Dicyandiamidins in Wasser viel leichter löslich als die Nickel- und Kobaltverbindungen der Biguanide.

III. Melamin.

a) Rhodanammonium gibt beim Erhitzen bekanntlich zuerst Thioharnstoff; bei höherer Temperatur entstehen als Producte eines complicirten chemischen Processes Guanidin, Melamin, Melam, Melem und endlich in bedeutender Hitze Mellon.

Rhodanguanidin bildet sich aus Rhodanammonium bei etwa 170°, Rhodanmelamin hingegen erst über dieser Temperatur; nichts ist naheliegender, als die Annahme, Guanidin zerlege sich beim Erhitzen in Melamin und Ammoniak.

---

[1] Monatshefte für Chemie, IX. 704.

Eigentlich brachte Nencki[1] schon vor zehn Jahren den Nachweis dafür, indem er durch Erhitzen von Guanidincarbonat mit Phenol und wenig Wasser auf 160° Melamin erhielt; nur schien Nencki bei diesem Processe die Gegenwart von Phenol für nothwendig zu erachten, was aber, wie wir zeigen werden, durchaus nicht der Fall ist.

Wir erhitzten 2·5 *g* Guanidincarbonat für sich im Paraffinbade auf 180—190°; ausser einer Entwicklung von Ammoniak und Kohlensäure war dabei nichts wahrzunehmen. Wir unterbrachen das Erhitzen beiläufig nach einer Stunde und kochten das erhitzte Guanidinsalz mit Wasser aus; darnach blieben 0·31 *g* Unlösliches zurück und aus dem Filtrate krystallisirte beim Erkalten ein ziemlich schwerer, weisser Körper heraus, der — möglichst quantitativ bestimmt — im Ganzen 0·45 *g* wog.

Dieser Körper war in kaltem Wasser fast unlöslich; in heissem löste er sich dagegen ziemlich leicht auf; beim Erhitzen desselben war ein schön krystallinisches Sublimat bemerkbar — kurz, die physikalischen Eigenschaften liessen in dieser Substanz mit Grund Melamin vermuthen, welche Annahme in der Elementaranalyse dieser Verbindung ihre volle Bestätigung fand.

1. 0·2691 *g* der Substanz gaben 0·2810 *g* CO_2 = 0·0766 *g* oder 28·48% C und 0·1194 *g* H_2O = 0·0133 *g* oder 4·93% H.
2. 0·0908 *g* Substanz lieferten bei 21·5° und 744·3 *mm* Druck 53·6 cm^3 = 0·0611 *g* = 67·31% N.[2]

Für Melamin $C_3H_6N_6$

	berechnet:	gefunden:
C	28·57%	28·48%
H	4·76 „	4·93 „
N	66·67 „	67·31 „ .

[1] Journ. f. prakt. Chem. [2]. XVII. 235.

[2] Alle Verbrennungen wurden im Sauerstoffstrome mit vorgelegter Silberspirale ausgeführt; die Stickstoffbestimmungen geschahen nach der Methode von Dumas, der Stickstoff wurde im Zulkowsky'schen Apparate gemessen. Wenn zwei Analysen bei derselben Substanz angeführt sind, so stammten die Präparate stets von verschiedenen Darstellungen her.

Nimmt man den Process

$$3(CH_5N_3)_2 . H_2CO_3 = 2C_3H_6N_6 + 3H_2O + 3CO_2 + 6NH_3$$

Guanidincarbonat Melamin

als Bildungsgleichung für das Melamin aus dem Guanidincarbonat an, so hätten 1·17 *g* Melamin aus 2·5 *g* Guanidincarbonat entstehen sollen; die gewonnenen 0·45 *g* stellen daher 38·5% der theoretischen Ausbeute vor. Auch Nencki[1] erhielt nicht viel mehr, nämlich 43·8%.

Wir erwähnten, dass neben dem Melamin noch 0·31 *g* eines in Wasser unlöslichen Körpers entstanden, der sich in heisser Kalilauge löste, aus welcher Lösung er beim Erkalten derselben wieder herausfiel; in dieser Substanz sind 65·91% Stickstoff gefunden worden, sie war daher Melam $C_6H_9N_{11}$. Nur nebenbei bemerken wir das hier, weil Nencki in seiner citirten Arbeit ebenfalls die Bildung von einem unlöslichen amorphen Körper constatirt, der jedenfalls auch Melam war. Wir kommen auf den Zusammenhang der „Melamverbindungen" unter einander demnächst zurück und tragen dann alle Einzelnheiten nach. Als wir andermale Guanidincarbonat erhitzten, erhielten wir nach ungefähren Schätzungen dieselben Mengen von Melamin; wenn aber die Temperatur höher stieg, verminderten sich die Ausbeuten an Melamin, während sich gleichzeitig mehr Melam gebildet hatte.

Wir erhitzten auch Guanidinchlorhydrat für sich und hielten die Temperatur durch etwa drei Stunden hindurch absichtlich auf 270°, also höher wie sonst. Zuerst entwich Ammoniak, dann wurde die anfangs klare Schmelze dickbreiig. Nach dem Aufnehmen mit heissem Wasser blieb ein unlöslicher Rückstand, der durch Auflösen in heisser Kalilauge gereinigt wurde, es war wieder Melam; aus 2·5 *g* Guanidinchlorhydrat erhielten wir in dieser Weise 0·6 *g* Melam. Das Filtrat vom Melam schied nach entsprechender Concentration und nach dem Erkalten der Lösung bloss 0·13 *g* eines krystallisirten, weissen Körpers aus, der allem Anscheine nach Melamin war. 0·1086 *g* dieser Substanz gaben bei 17° und 737·7 *mm* Barometerstand 63·2 cm^3 = 0·0725 *g* = 66·79% N, sie war demnach wirklich

[1] L. c.

Melamin, nur bildete sich davon bei der hohen Temperatur weniger, während gleichzeitig viel mehr Melam entstand.

Die Bildung von Melamin durch Erhitzen von Rhodanguanidin, resp. Rhodanammonium, ist bereits bekannt.

Diese Versuche zeigen, dass Guanidinsalze beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen beiläufig 180—250° in Melamin und Ammoniak zerfallen; das Einhalten einer höheren Temperatur vermindert die Ausbeute an Melamin, die Schmelze enthält dann aber umso mehr Melam.

b) Vor Kurzem haben wir[1] gezeigt, dass sich Dicyandiamid mit Harnstoff unter Ammoniakaustritt zu Ammelin verbindet.

Nun versuchten wir in ähnlicher Weise aus Dicyandiamid und Guanidin Melamin darzustellen; das Guanidin wurde in Form von Guanidincarbonat und Guanidinchlorhydrat angewendet.

Beim Schmelzen von Guanidincarbonat mit Dicyandiamid verfährt man folgend am zweckmässigsten:

Die pulverisirten Substanzen werden nach molecularen Verhältnissen innig gemischt und in ein auf 160° angewärmtes Paraffinbad gebracht, worauf eine sehr lebhafte Kohlensäure- und Ammoniakentwicklung erfolgt. Wie die Reaction vorüber ist, nimmt man die Schmelze mit kochendem Wasser auf, filtrirt von einer geringen Menge eines amorphen, unlöslichen Körpers ab und concentrirt das Filtrat; nach dem Auskühlen scheiden sich weisse Krystalle aus, die in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in heissem aber leicht löslich sind und beim Erhitzen sublimiren.

1. 0·1708 *g* des trockenen Körpers gaben 0·1795 *g* CO_2 = = 0·0489 *g* C = 28·64% C und 0·0730 *g* H_2O = 0·0081 *g* = = 4·75% H.

2. 0·1049 *g* Substanz gaben bei 15·5° und 734·3 *mm* Barometerstand 61·3 cm^3 = 0·0704 *g* = 67·11% N.

Es war also wieder Melamin.

Aus 1 *g* Guanidincarbonat wurde auf diese Weise 1 *g* Melamin erhalten. Nach der Gleichung

$$2C_2H_4N_4 + (CH_5N_3)_2 . H_2CO_3 = 2C_3H_6N_6 + {}_2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

Dicyandiamid Guanidincarbonat Melamin

sollten 1·4 *g* Melamin entstehen; jene Menge von 1 *g* kommt also 71% der berechneten Ausbeute gleich.

[1] Monatshefte für Chemie, IX. 701.

Ein zweitesmal wurden je 2 *g* von beiden Substanzen zusammengeschmolzen; als die erste stürmische Reaction vorüber war, wurde die Schmelze noch längere Zeit auf 180° erhitzt. Obzwar über die Natur des erhaltenen Körpers kein Zweifel obwalten konnte, wurde doch eine Stickstoffbestimmung darin ausgeführt, welche 66·47% N ergab (0·0924 *g* Substanz, 17° Temperatur, 742 *mm* Druck, 53·2 cm^3 = 0·0614 *g* N).

Diesmal wurden 1·7 *g* Melamin, das sind blos 61% der theoretisch möglichen Ausbeute erhalten; die Menge des unlöslichen Rückstandes war aber grösser wie früher. Dieser Rückstand war seinem Aussehen und seinem ganzen Verhalten nach zu schliessen nichts anderes als Melam.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass sich bei diesem Process die Ausbeute an Melamin verringert, wenn man die Temperatur über 160° steigen lässt, während gleichzeitig grössere Mengen von Melam entstehen.

Guanidinchlorhydrat reagirt schwieriger auf Dicyandiamid als das Carbonat. Erst gegen 200° findet eine lebhafte Reaction unter Ammoniakentwicklung statt. Die Schmelze wurde ausgekocht, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit Soda versetzt und concentrirt; nach dem Erkalten der Lösung schieden sich kleine Krystalle aus, welche die Eigenschaften des Melamins zeigten; eine Stickstoffbestimmung erwies mit Sicherheit die Identität der Verbindung mit Melamin.

0·1126 *g* Substanz gaben bei 23° und 735·9 *mm* Druck 66·5 cm^3 =
= 0·0746 *g* = 66·25% N (Theorie für Melamin 66·67% N).

Die Ausbeute an Melamin bei Anwendung von Guanidinchlorhydrat ist kleiner wie früher; es wurden bloss 50% der berechneten Ausbeute erzielt.

Aus dem Angeführten ergibt sich, dass die Bildung von Melamin am leichtesten durch Zusammenschmelzen von Guanidincarbonat mit Dicyandiamid erfolgt, und dass dabei auch die reichlichsten Ausbeuten erhalten werden.

IV. Ammelin.

Schon früher hatten wir[1] gefunden, dass sich Dicyandiamid mit Harnstoff unter Bildung von Ammoniak zu Ammelin vereinigt:

[1] Monatshefte für Chemie, IX. 701.

Ferner legt der Secretär eine eingesendete Abhandlung des Ingenieurs F. Rogel, Assistent an der k. k. Staatsgewerbeschule in Graz: „Zur Theorie der Gamma-Function“ vor.

Herr Dr. Isidor Altschul, k. rumän. Bezirksarzt in Turn Severin, übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches die Aufschrift führt: „Über das Verhältniss des Luftdruckes zur Elektricität“.

Der Secretär theilt aus einem ihm zugekommenen Schreiben des Geologen Dr. Ludolf Griesbach den wesentlichen Inhalt betreffs einer von demselben im Sommer v. J. in den Gebirgen zwischen Kabul und Ghazni unternommenen Forschungsreise mit.

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Das Netzhautbild des Insectenauges“.

Herr Dr. Eduard Freiherr v. Haerdtl, Privatdocent für Astronomie an der k. k. Universität zu Innsbruck, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Bahn des periodischen Kometen Winnecke in den Jahren 1858—1886“ (II. Theil).

Herr Dr. Oskar Simony, Professor an der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien, erstattet einen orientirenden Vorbericht über seine 1888 auf eigene Kosten unternommene Reise nach Tenerife behufs photographischer Aufnahmen des ultravioletten Endes des Sonnenspektrums vom Gipfel des Pik de Teyde (3711 *m*) sowie von der im Ostgehänge des Rambletakegels 3260 *m* hoch gelegenen Station Alta vista.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

A Manual of the Geology of India. Part IV. Mineralogy. by F. R. Mallet. Published by Order of the Government of India. Calcutta, 1887; 8°.

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. Report on the scientific results. Vol. XXVIII. Zoology. Published by Order of Her Majesty's Government, London, 1888; 4°.

Wüllerstorf-Urbair, B. Freih. v., Vermischte Schriften des k. k. Viceadmirals Bernhard Freiherrn von Wüllerstorf-Urbair. (Als Manuscript gedruckt.) Herausgegeben von seiner Witwe Ihrer Exc. Frau Leonie Wüllerstorf-Rothkirch. Graz, 1889; 8°.

Ammelin entsteht auch bei mehrtägigem Erwärmen einer Biguanidsalzlösung mit Harnstoff am Wasserbade; es scheidet sich ein weisser Körper aus, der in jeder Beziehung das Verhalten des Ammelins zeigt, aber es bildet sich davon nur eine sehr geringe Menge.

V. Melanurensäure.

(Ammelid.)

Harnstoff gibt bekanntlich beim Zusammenschmelzen mit Guanidincarbonat nach Baumann[1] Dicyandiamidin. Wir stellten nach dieser Methode Dicyandiamidin zu anderen Zwecken dar und erhielten, namentlich wenn das Erhitzen nicht sofort nach Aufhören der stürmischen Reaction unterbrochen wurde, beim Aufnehmen der Schmelze mit Wasser einen sehr schwer löslichen Rückstand; derselbe war in fixen Alkalien und in Ammoniak leicht löslich, lieferte aber bei der Analyse Zahlen, die keine bestimmten Schlüsse gestatten; der Körper schien überhaupt ein Gemenge zu sein. Im Filtrat von dieser Verbindung wurde — wie nicht anders zu erwarten — mit Kupfervitriol und Natronlauge Dicyandiamidin nachgewiesen.

Wir hatten ein Interesse daran, zu erfahren, was eigentlich dieser unlösliche Rückstand sei.

Baumann[2] schreibt zur Darstellung des Dicyandiamidins $2^1/_2$ Theile Harnstoff auf 1 Theil Guanidincarbonat vor; wir versprachen uns von einer grösseren Harnstoffmenge einen Erfolg für unsere Zwecke und nahmen 4 Theile davon und erhitzten solange auf 160—170°, bis das Ganze dickbreiig wurde. Die erkaltete Schmelze wurde mit heissem, verdünntem Ammoniak aufgenommen, worin sie sich sehr leicht löste; diese Lösung gab mit Essigsäure einen weissen pulverigen Niederschlag, welcher sich am Glase nach Art der Barytniederschläge hinaufzog und so fein in der Flüssigkeit vertheilt war, dass er anfangs immer durch's Filter ging. Der Körper ist in Alkalien, in heisser Sodalösung, sowie in Mineralsäuren löslich, in Essigsäure aber nicht; in der Sodalösung bleibt er auch beim Abkühlen gelöst.

[1] Berl. Ber. VII. 446.

[2] Daselbst. VII. 1766.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine im zoologischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Dr. R. v. Schaub: „Über marine Hydrachniden nebst einigen Bemerkungen über *Midea* (Bruz.)."

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über den Durchgang von Elektricität durch sehr schlechte Leiter," von Hugo Koller.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

International Polar Expedition, Report on the Proceedings of the United States Expedition to Lady Franklin Bay, Grinnell Land. Vol. I. (With 4 Plates, 6 Maps and Charts, 11 Illustrations in the Text.) By Adolphus W. Greely. Washington 1888; 4°.

Studien über einige Derivate des Cyanamids

von

A. Smolka und **A. Friedreich.**

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

Im Nachstehenden geben wir die Ergebnisse der Untersuchungen über einige Abkömmlinge des Cyanamids, welche besonders das Dicyandiamidin, Melamin, Ammelin, die Melanurensäure und das Biuretdicyanamid zum Gegenstande hatten; nebenbei zogen wir auch das Biguanid in den Kreis unserer Betrachtungen.

Diese Studien bezwecken, Synthesen von Derivaten des Cyanamids (Cyanverbindungen) experimentell durchzuführen, und auf diesem Wege, sowie aus anderweitigen, noch zu verfolgenden Reactionen Aufschlüsse über die Constitution mancher Körper dieser Reihe zu erlangen. Die Frage über die Constitution der im Nachfolgenden behandelten Verbindungen lassen wir — soweit sie noch offen ist — vorläufig unberührt; wir gedenken noch mehr experimentelles Beweismaterial beizubringen, welches eine mehrseitigere Erörterung dieser Frage zulässt.

I. Biguanid.

(Guanylguanidin.)

Zu Versuchen, welche das Ammelin zum Gegenstande hatten, brauchten wir Biguanid; zum Zwecke einer raschen Darstellung desselben suchten wir die von uns[1] beschriebene Synthese der Biguanide in der Weise zu vereinfachen und rascher ausführbar zu machen, dass wir Dicyandiamid nicht mit Salmiak und

[1] Monatshefte für Chemie IX. 228.

Alle Wahrscheinlichkeit sprach dafür, dass Dicyandiamidin entstehen müsse, wenn man bei diesen Synthesen an Stelle des Cyanamids, des Guanidins oder Dicyandiamids eine Verbindung nimmt, die sich von den angeführten Substanzen dadurch unterscheidet, dass sie statt einer Imidgruppe ein Sauerstoffatom enthält. Die Wahl dieser Verbindungen war von vornherein bestimmt: dem Guanidin entspricht der Harnstoff, dem Cyanamid die Cyansäure. Statt Dicyandiamid nahmen wir die Amidodicyansäure $C_2H_3N_3O$, von der es sowohl ihrer Bildung aus dem Dicyandiamid, wie ihrer Synthese aus Cyanamid und Cyansäure nach sehr wahrscheinlich ist, dass sie in dem gewünschten Verhältnisse zum Dicyandiamid steht:

$$\underset{\text{Dicyandiamid.}}{CN{-}NH{-}C(NH){-}NH_2} + H_2O = \underset{\text{Amidodicyansäure.}}{CN{-}NH{-}CO{-}NH_2} + NH_3$$

$$\underset{\text{Cyanamid.}}{CN{-}NH_2} + \underset{\text{Cyansäure.}}{CO.NH} = \underset{\text{Amidodicyansäure.}}{CN{-}NH{-}CO{-}NH_2}$$

a) Wie nun Dicyandiamid, d. i. nach Bamberger[1] Cyanguanidin, mit Ammoniak, Biguanid oder Guanylguanidin gibt, so sollte auch die Amidodicyansäure, d. i. Cyanharnstoff,[2] mit Ammoniak Dicyandiamidin, d. i. Guanylharnstoff, geben:

$$\underset{\text{Dicyandiamid.}}{CN{-}NH{-}C(NH){-}NH_2} + NH_3 = \underset{\text{Biguanid.}}{NH_2{-}C(NH){-}NH{-}C(NH){-}NH_2}$$

$$\underset{\text{Amidodicyansäure.}}{CN{-}NH{-}CO{-}NH_2} + NH_3 = \underset{\text{Dicyandiamidin.}}{NH_2{-}C(NH){-}NH{-}CO{-}NH_2}$$

Um Gewissheit darüber zu erlangen, haben wir amidodicyansaures Silber (aus Cyanamid und cyansaurem Kalium in bekannter Weise dargestellt) einige Stunden mit Salmiak und Wasser im Rohr auf 130—140° erhitzt. Der filtrirte Röhreninhalt gab mit

---

[1] Berl. Ber. XVI. 1074.

[2] Diese unsere Ansicht über die Constitution der Amidocyansäure theilt auch Herr Dr. Eug. Bamberger, wie aus einer Privatmittheilung desselben hervorgeht. Wir werden auf diese Mittheilung, die eine Fülle von schätzenswerthen Beiträgen zur Lösung der Frage über die Constitution einiger Derivate des Cyanamids enthält, bei späterer Gelegenheit zurückkommen.

Kupfervitriol und Natronlauge eine rothe Fällung von Dicyandiamidinkupfer:

0·4033 *g* der wasserfreien Substanz gaben 0·1182 *g* Cu_2S = = 0·0944 *g* oder 23·40% Cu; Dicyandiamidinkupfer $(C_2H_5N_4O)_2$ Cu verlangt 23·89% Cu.

Bei diesem Processe entstand also thatsächlich Dicyandiamidin.

b) Rathke[1] erhielt Biguanid durch Digestion von Guanidinsalzen mit Cyanamid am Wasserbade.

Wir versuchten Dicyandiamidin in ganz analoger Weise darzustellen, indem wir eine Lösung von Harnstoff mit Cyanamid ein bis zwei Tage am Wasserbade digerirten. Darnach färbte sich die Lösung auch wirklich nach Zusatz von Kupfervitriol und Natronlauge roth, ein Niederschlag entstand jedoch nicht; es bildeten sich eben nur sehr geringe Mengen von Dicyandiamidin; dass es aber entstanden war, kann wohl als sicher angenommen werden, der Bildungsprocess ist ja ganz derselbe, wie bei der entsprechenden Synthese des Biguanids:

$$\underset{\text{Guanidin.}}{NH_2\text{–}C(NH)\text{–}NH_2} + \underset{\text{Cyanamid.}}{CN\text{–}NH_2} = \underset{\text{Biguanid.}}{NH_2\text{–}C(NH)\text{–}NH\text{–}C(NH)\text{–}NH_2}$$

$$\underset{\text{Harnstoff.}}{NH_2\text{—}CO\text{—}NH_2} + \underset{\text{Cyanamid.}}{CN\text{—}NH_2} = \underset{\text{Dicyandiamidin.}}{NH_2\text{—}CO\text{—}NH\text{–}C(NH)\text{–}NH_2}$$

Eine Bildung von Biguanid, welches auch mit Kupfersalzen rothe Verbindungen gibt, ist ausgeschlossen; denn es ist kein Ammoniak gegenwärtig gewesen und konnte sich auch weder aus Cyanamid noch aus Harnstoff beim blossen Digeriren am Wasserbade bilden.

c) Nun erübrigte noch der dritte Fall: die Vereinigung von Guanidin mit Cyansäure zu Dicyandiamidin, welche ebenfalls der Synthese des Biguanids aus Guanidin und Cyanamid entspricht.

$$\underset{\text{Guanidin.}}{NH_2\text{–}C(NH)\text{–}NH_2} + \underset{\text{Cyansäure.}}{CO\text{–}NH} = \underset{\text{Dicyandiamidin.}}{NH_2\text{–}C(NH)\text{–}NH\text{–}CO\text{–}NH_2}$$

Beim Zusammenschmelzen von Guanidinchlorhydrat mit Kaliumcyanat entsteht allerdings etwas Dicyandiamidin, jedoch nur in sehr geringer Menge; laugt man nämlich die Schmelze

[1] L. c.

aus und versetzt die Lösung mit Kupfersulfat und Natronlauge, so tritt eine schwache Rothfärbung ein.

Besser ist die Ausbeute, wenn man Guanidincarbonat mit Cyanursäure auf 150—160° erhitzt; ohne dass ein eigentliches Schmelzen stattfände, reagiren beide Substanzen auf einander und das Ganze erweicht. Das Filtrat von der mit Wasser ausgelaugten Schmelze gibt mit Kupfervitriol und Natronlauge einen rothen Niederschlag.

0·3784 *g* des trockenen Niederschlages gaben 0·1106 *g* Cu_2S = = 0·0883 *g* = 23·34% Cu (gegen 23·89% Cu, welche im Dicyandiamidinkupfer $(C_2H_5N_4O)_2Cu$ enthalten sind.)

Bei dieser Reaction zerfällt die Cyanursäure unter dem Einflusse des Guanidinsalzes in Cyansäure und diese addirt sich dann zu dem Guanidin; in ganz ähnlicher Weise findet die Bildung von Ammelin[1] aus Dicyandiamid und Cyanursäure statt, bei der sich ebenfalls die aus der letzteren entstehende Cyansäure zu dem Dicyandiamid addirt.

Bemerkt sei hier noch, dass Dicyandiamidinsalze mit Nickelsalzen und Natronlauge gelbe, und mit Kobaltsalzen und Natronlauge dunkelrothe Lösungen geben; das Dicyandiamidin verhält sich also auch in dieser Beziehung wie die Biguanide, welche ebenfalls gelbe Nickel- und rothe Kobaltverbildungen bilden; nur sind diese Metallverbindungen des Dicyandiamidins in Wasser viel leichter löslich als die Nickel- und Kobaltverbindungen der Biguanide.

III. Melamin.

a) Rhodanammonium gibt beim Erhitzen bekanntlich zuerst Thioharnstoff; bei höherer Temperatur entstehen als Producte eines complicirten chemischen Processes Guanidin, Melamin, Melam, Melem und endlich in bedeutender Hitze Mellon.

Rhodanguanidin bildet sich aus Rhodanammonium bei etwa 170°, Rhodanmelamin hingegen erst über dieser Temperatur; nichts ist naheliegender, als die Annahme, Guanidin zerlege sich beim Erhitzen in Melamin und Ammoniak.

---

[1] Monatshefte für Chemie, IX. 704.

Eigentlich brachte Nencki[1] schon vor zehn Jahren den Nachweis dafür, indem er durch Erhitzen von Guanidincarbonat mit Phenol und wenig Wasser auf 160° Melamin erhielt; nur schien Nencki bei diesem Processe die Gegenwart von Phenol für nothwendig zu erachten, was aber, wie wir zeigen werden, durchaus nicht der Fall ist.

Wir erhitzten 2·5 *g* Guanidincarbonat für sich im Paraffinbade auf 180—190°; ausser einer Entwicklung von Ammoniak und Kohlensäure war dabei nichts wahrzunehmen. Wir unterbrachen das Erhitzen beiläufig nach einer Stunde und kochten das erhitzte Guanidinsalz mit Wasser aus; darnach blieben 0·31 *g* Unlösliches zurück und aus dem Filtrate krystallisirte beim Erkalten ein ziemlich schwerer, weisser Körper heraus, der — möglichst quantitativ bestimmt — im Ganzen 0·45 *g* wog.

Dieser Körper war in kaltem Wasser fast unlöslich; in heissem löste er sich dagegen ziemlich leicht auf; beim Erhitzen desselben war ein schön krystallinisches Sublimat bemerkbar — kurz, die physikalischen Eigenschaften liessen in dieser Substanz mit Grund Melamin vermuthen, welche Annahme in der Elementaranalyse dieser Verbindung ihre volle Bestätigung fand.

1. 0·2691 *g* der Substanz gaben 0·2810 *g* CO_2 = 0·0766 *g* oder 28·48% C und 0·1194 *g* H_2O = 0·0133 *g* oder 4·93% H.
2. 0·0908 *g* Substanz lieferten bei 21·5° und 744·3 *mm* Druck 53·6 cm^3 = 0·0611 *g* = 67·31% N.[2]

Für Melamin $C_3H_6N_6$

	berechnet:	gefunden:
C	28·57%	28·48%
H	4·76 "	4·93 "
N	66·67 "	67·31 " .

[1] Journ. f. prakt. Chem. [2]. XVII. 235.

[2] Alle Verbrennungen wurden im Sauerstoffstrome mit vorgelegter Silberspirale ausgeführt; die Stickstoffbestimmungen geschahen nach der Methode von Dumas, der Stickstoff wurde im Zulkowsky'schen Apparate gemessen. Wenn zwei Analysen bei derselben Substanz angeführt sind, so stammten die Präparate stets von verschiedenen Darstellungen her.

Nimmt man den Process

$$3(CH_5N_3)_2 . H_2CO_3 = 2C_3H_6N_6 + 3H_2O + 3CO_2 + 6NH_3$$

Guanidincarbonat Melamin

als Bildungsgleichung für das Melamin aus dem Guanidincarbonat an, so hätten 1·17 *g* Melamin aus 2·5 *g* Guanidincarbonat entstehen sollen; die gewonnenen 0·45 *g* stellen daher 38·5% der theoretischen Ausbeute vor. Auch Nencki[1] erhielt nicht viel mehr, nämlich 43·8%.

Wir erwähnten, dass neben dem Melamin noch 0·31 *g* eines in Wasser unlöslichen Körpers entstanden, der sich in heisser Kalilauge löste, aus welcher Lösung er beim Erkalten derselben wieder herausfiel; in dieser Substanz sind 65·91% Stickstoff gefunden worden, sie war daher Melam $C_6H_9N_{11}$. Nur nebenbei bemerken wir das hier, weil Nencki in seiner citirten Arbeit ebenfalls die Bildung von einem unlöslichen amorphen Körper constatirt, der jedenfalls auch Melam war. Wir kommen auf den Zusammenhang der „Melamverbindungen" unter einander demnächst zurück und tragen dann alle Einzelnheiten nach. Als wir andermale Guanidincarbonat erhitzten, erhielten wir nach ungefähren Schätzungen dieselben Mengen von Melamin; wenn aber die Temperatur höher stieg, verminderten sich die Ausbeuten an Melamin, während sich gleichzeitig mehr Melam gebildet hatte.

Wir erhitzten auch Guanidinchlorhydrat für sich und hielten die Temperatur durch etwa drei Stunden hindurch absichtlich auf 270°, also höher wie sonst. Zuerst entwich Ammoniak, dann wurde die anfangs klare Schmelze dickbreiig. Nach dem Aufnehmen mit heissem Wasser blieb ein unlöslicher Rückstand, der durch Auflösen in heisser Kalilauge gereinigt wurde, es war wieder Melam; aus 2·5 *g* Guanidinchlorhydrat erhielten wir in dieser Weise 0·6 *g* Melam. Das Filtrat vom Melam schied nach entsprechender Concentration und nach dem Erkalten der Lösung bloss 0·13 *g* eines krystallisirten, weissen Körpers aus, der allem Anscheine nach Melamin war. 0·1086 *g* dieser Substanz gaben bei 17° und 737·7 *mm* Barometerstand 63·2 cm^3 = 0·0725 *g* = 66·79% N, sie war demnach wirklich

[1] L. c.

Melamin, nur bildete sich davon bei der hohen Temperatur weniger, während gleichzeitig viel mehr Melam entstand.

Die Bildung von Melamin durch Erhitzen von Rhodanguanidin, resp. Rhodanammonium, ist bereits bekannt.

Diese Versuche zeigen, dass Guanidinsalze beim Erhitzen auf Temperaturen zwischen beiläufig 180—250° in Melamin und Ammoniak zerfallen; das Einhalten einer höheren Temperatur vermindert die Ausbeute an Melamin, die Schmelze enthält dann aber umso mehr Melam.

b) Vor Kurzem haben wir[1] gezeigt, dass sich Dicyandiamid mit Harnstoff unter Ammoniakaustritt zu Ammelin verbindet.

Nun versuchten wir in ähnlicher Weise aus Dicyandiamid und Guanidin Melamin darzustellen; das Guanidin wurde in Form von Guanidincarbonat und Guanidinchlorhydrat angewendet.

Beim Schmelzen von Guanidincarbonat mit Dicyandiamid verfährt man folgend am zweckmässigsten:

Die pulverisirten Substanzen werden nach molecularen Verhältnissen innig gemischt und in ein auf 160° angewärmtes Paraffinbad gebracht, worauf eine sehr lebhafte Kohlensäure- und Ammoniakentwicklung erfolgt. Wie die Reaction vorüber ist, nimmt man die Schmelze mit kochendem Wasser auf, filtrirt von einer geringen Menge eines amorphen, unlöslichen Körpers ab und concentrirt das Filtrat; nach dem Auskühlen scheiden sich weisse Krystalle aus, die in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in heissem aber leicht löslich sind und beim Erhitzen sublimiren.

1. 0·1708 *g* des trockenen Körpers gaben 0·1795 *g* CO_2 = = 0·0489 *g* C = 28·64% C und 0·0730 *g* H_2O = 0·0081 *g* = = 4·75% H.
2. 0·1049 *g* Substanz gaben bei 15·5° und 734·3 *mm* Barometerstand 61·3 cm^3 = 0·0704 *g* = 67·11% N.

Es war also wieder Melamin.

Aus 1 *g* Guanidincarbonat wurde auf diese Weise 1 *g* Melamin erhalten. Nach der Gleichung

$$\underset{\text{Dicyandiamid}}{2C_2H_4N_4} + \underset{\text{Guanidincarbonat}}{(CH_5N_3)_2 . H_2CO_3} = \underset{\text{Melamin}}{2C_3H_6N_6} + {}_2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

sollten 1·4 *g* Melamin entstehen; jene Menge von 1 *g* Melamin kommt also 71% der berechneten Ausbeute gleich.

---

[1] Monatshefte für Chemie, IX. 701.

Ein zweitesmal wurden je 2 *g* von beiden Substanzen zusammengeschmolzen; als die erste stürmische Reaction vorüber war, wurde die Schmelze noch längere Zeit auf 180° erhitzt. Obzwar über die Natur des erhaltenen Körpers kein Zweifel obwalten konnte, wurde doch eine Stickstoffbestimmung darin ausgeführt, welche 66·47% N ergab (0·0924 *g* Substanz, 17° Temperatur, 742 *mm* Druck, 53·2 cm^3 = 0·0614 *g* N).

Diesmal wurden 1·7 *g* Melamin, das sind blos 61% der theoretisch möglichen Ausbeute erhalten; die Menge des unlöslichen Rückstandes war aber grösser wie früher. Dieser Rückstand war seinem Aussehen und seinem ganzen Verhalten nach zu schliessen nichts anderes als Melam.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass sich bei diesem Process die Ausbeute an Melamin verringert, wenn man die Temperatur über 160° steigen lässt, während gleichzeitig grössere Mengen von Melam entstehen.

Guanidinchlorhydrat reagirt schwieriger auf Dicyandiamid als das Carbonat. Erst gegen 200° findet eine lebhafte Reaction unter Ammoniakentwicklung statt. Die Schmelze wurde ausgekocht, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit Soda versetzt und concentrirt; nach dem Erkalten der Lösung schieden sich kleine Krystalle aus, welche die Eigenschaften des Melamins zeigten; eine Stickstoffbestimmung erwies mit Sicherheit die Identität der Verbindung mit Melamin.

0·1126 *g* Substanz gaben bei 23° und 735·9 *mm* Druck 66·5 cm^3 =
= 0·0746 *g* = 66·25% N (Theorie für Melamin 66·67% N).

Die Ausbeute an Melamin bei Anwendung von Guanidinchlorhydrat ist kleiner wie früher; es wurden bloss 50% der berechneten Ausbeute erzielt.

Aus dem Angeführten ergibt sich, dass die Bildung von Melamin am leichtesten durch Zusammenschmelzen von Guanidincarbonat mit Dicyandiamid erfolgt, und dass dabei auch die reichlichsten Ausbeuten erhalten werden.

IV. Ammelin.

Schon früher hatten wir[1] gefunden, dass sich Dicyandiamid mit Harnstoff unter Bildung von Ammoniak zu Ammelin vereinigt:

[1] Monatshefte für Chemie, IX. 701.

$$C_2H_4N_4 + CO\ (NH_2)_2 = C_3H_5N_5O + NH_3.$$
Dicyandiamid. Harnstoff. Ammelin.

Nicht unwahrscheinlich schien es, dass auch Biguanid $C_2H_7N_5$ mit Harnstoff unter Austritt von Ammoniak Ammelin gibt:

$$C_2H_7N_5 + CO(NH_2)_2 = C_3H_5N_5O + 2NH_3.$$

Wir haben daher einen diesbezüglichen Versuch in folgender Weise durchgeführt:

Gleiche Gewichtsmengen von entwässertem Biguanidsulfat und Harnstoff wurden im Paraffinbade erhitzt; bei 140° beginnt Ammoniak zu entweichen und nach etwa einstündigem Erhitzen auf 150—160° wird die Masse dickbreiig. Nach dem Aufnehmen der Schmelze mit heissem Wasser hinterblieb ein unlöslicher Rückstand, welcher in heisser Sodalösung löslich war, nach dem Erkalten der Flüssigkeit aber in mikroskopischen Nadeln herausfiel; auch von fixen Ätzalkalien wurde der Körper aufgenommen, aus welcher Lösung er durch Essigsäure gefällt ward.

1. 0·3221 *g* der aus Sodalösung umkrystallisirten Substanz lieferten 0·3306 *g* CO_2 = 0·0902 *g* = 28·00% und 0·1226 *g* H_2O = 0·0136 *g* = 4·23% H.
2. 0·0954 *g* Substanz gaben bei 739·1 *mm* Druck und 15° Temperatur 45·6 *cm*³ = 0·0528 *g* = 55·35% N.

Für Ammelin $C_3H_5N_5O$

	berechnet:	gefunden:
C	28·35%	28·00%
H	3·94 „	4·23 „
N	55·12 „	55·35 „ .

Bei einem quantitativ ausgeführten Versuche sind aus 2 *g* wasserfreiem Biguanidsulfat 0·92 *g* Ammelin erhalten worden, während nach der Bildungsgleichung:

$$(C_2H_7N_5)_2 . H_2SO_4 + 2CO(NH_2)_2 = (NH_4)_2SO_4 + 2NH_3 + 2C_3H_5N_5O$$
Biguanidsulfat Harnstoff Ammelin

1·69 *g* davon entstehen sollten. Jene 0·92 *g* kommen 54·5% der berechneten Ausbeute gleich.

Dies Verhalten liess uns vermuthen, dass wir Melanurensäure vor uns haben; die Elementaranalyse verschaffte darüber völlige Sicherheit:

1. 0·2641 *g* Substanz gaben 0·2720 *g* CO_2 = 0·0742 *g* = = 28·10% C und 0·0812 *g* H_2O = 0·0090 *g* = 3·42% H.
2. 0·1544 *g* Substanz gaben bei 16·5° C und 729 *mm* Druck 60·0 cm^3 = 0·0682 *g* = 44·15% N.
3. 0·1346 *g* Substanz lieferten bei 21° und 743·2 *mm* Barometerstand 52·2 cm^3 = 0·0595 *g* = 44·23% N.

Für Melanurensäure (Ammelid) $C_3H_4N_4O_2$

	berechnet:	gefunden:
C	28·13%	28·10%
H	3·12 „	3·42 „
N	43·75 „	44·19 „ (Mittel).

Die Bildung der Melanurensäure bei diesem Processe erklärt sich am ungezwungensten, wenn man annimmt, dass sich bei dem Schmelzen von Guanidincarbonat mit Harnstoff zunächst Dicyandiamidin bildet und dass dieses dann mit dem überschüssigen Harnstoff unter Entwicklung von Ammoniak Melanurensäure gibt:

$$\underset{\text{Dicyandiamidin.}}{C_2H_6N_4O} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CO(NH_2)_2} = \underset{\text{Melanurensäure.}}{C_3H_4N_4O_2} + 2NH_3.$$

Die Annahme ist umso wahrscheinlicher, als ja auch der Process, nach dem Ammelin aus Biguamid und Harnstoff entsteht, analog verlaufend zu denken ist.

VI. Biuretdicyanamid.

Wenn bei der Darstellung des Dicyandiamidins das von Baumann[1] angegebene Verhältnis zwischen Harnstoff und Guanidincarbonat eingehalten wird, und wenn man das Gemisch nach dem Aufhören der stürmischen Reaction noch längere Zeit (1—2 Stunden) auf 160—170° erhitzt, so bildet sich ein in Wasser sehr schwer löslicher Körper, welcher in seinem Verhalten grosse Ähnlichkeit mit dem Ammelin zeigt, bis auf den Unterschied, dass er in warmem Ammoniak ziemlich leicht löslich ist.

---

[1] L. c.

Bei der Analyse gab er auch einen vom Ammelin abweichenden Stickstoffgehalt, z. B. 51·41 und 50·57%, während Ammelin 55·12% N verlangt.

Wir vermutheten in dieser Verbindung das von Rasiński[1] durch Schmelzen von Guanidincarbonat mit Acetylharnstoff dargestellte Biuretdicyanamid $[NH_2—C(NH)—NH—CO]_2.NH$.

Die Erklärung für seine Bildung ist unschwer zu geben: zunächst bildet sich nämlich Dicyandiamidin und dieses tritt dann in höherer Temperatur unter Ammoniak-Abspaltung zu Biuretdicyanamid zusammen:

$$\underset{\text{Dicyandiamidin}}{2NH_2—C(NH)—NH—CO—NH_2} = NH_3 + \underset{\text{Biuretdicyanamid.}}{(NH_2—C(NH)—NH—CO)_2.NH}$$

Arbeitet man aber nach Baumann's Vorschrift, so ist überschüssiger Harnstoff vorhanden, von welchem sich ein Theil mit dem fertig gebildeten Dicyandiamidin zu Melanurensäure verbinden wird; wenn diese Voraussetzung richtig ist, so müsste der unlösliche Körper bei der Analyse Zahlen geben, die in der Mitte zwischen den Werten für Melanurensäure und Biuretdicyanamid liegen. Dies wurde denn auch in der That gefunden, zum Beispiel:

für Melanurensäure berechnet	Gefunden	für Biuretdicyanamid berechnet
C. . 28·13%	26·19%	25·67%
H. . 3·12 „	3·81 „	4·81 „
N. . 43·75 „	50·57 „	52·41 „

Wir änderten nun das Verhältniss von Harnstoff und Guanidincarbonat in der Weise ab, dass wir von beiden Substanzen gleiche Gewichtstheile nahmen, sonst wurde das früher beschriebene Verfahren eingehalten. Den in Wasser unlöslichen Theil der Schmelze lösten wir in verdünntem heissen Ammoniak auf und fällten die Lösung mit Essigsäure.

[1] Journ. f. prakt. Chem. [2]. XXVII. 157.

Der Körper hatte die von Rasiński[1] für sein Biuretdicyanamid angegebenen Eigenschaften. Analysirt wurden von verschiedenen Darstellungen herrührende Verbindungen:

1. 0·3157 *g* Substanz gaben 0·3041 *g* CO_2 = 0·0829 *g* C = = 26·27% C und 0·1354 *g* H_2O = 0·0150 *g* = 4·78% H.
2. 0·2835 *g* Substanz lieferten 0·2698 *g* CO_2 = 0·0736 *g* = = 25·96% C und 0·1217 *g* H_2O = 0·0135 *g* = 4·76% H.
3. 0·1443 *g* Substanz gaben bei 18° und 742 *mm* Druck 65·4 cm^3 = 0·0752 *g* = 52·14% N.
4. 0·1032 *g* Substanz gaben bei 15° und 738 *mm* Barometerstand 46·4 cm^3 = 0·0536 *g* = 51·98% N.

Für Biuretdicyanamid $C_4H_9N_7O_2$

	berechnet:	gefunden:
C	25·67%	26·12%
H	4·81 „	4·77 „
N	52·41 „	52·06 „ .

Es entsteht also thatsächlich Biuretdicyanamid bei diesem Processe, vorausgesetzt, dass Harnstoff nicht in zu grossem Überschuss vorhanden ist.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich in nachstehenden Sätzen zusammenfassen:

1. Biguanid erhält man in vereinfachter Weise durch Zusammenschmelzen von Dicyandiamid mit Ammoniumsalzen:

$$\underset{\text{Dicyandiamid.}}{C_2H_4N_4} + NH_3 = \underset{\text{Biguanid.}}{C_2H_7N_5}.$$

2. Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) entsteht:

a) Durch Vereinigung der Amidodicyansäure mit Ammoniak:

$$\underset{\text{Amidocyansäure.}}{CN{-}NH{-}CO{-}NH_2} + NH_3 = \underset{\text{Dicyandiamidin.}}{NH_2{-}C(NH){-}NH{-}CO{-}NH_2}.$$

b) Durch Addition von Harnstoff und Cyanamid:

$$NH_2{-}CO{-}NH_2 + CN{-}NH_2 = NH_2{-}CO{-}NH{-}C(NH){-}NH_2.$$

[1] L. c.

c) Durch Addition von Guanidin zu Cyansäure:

$$NH_2-C(NH)-NH_2 + CO-NH = NH_2-C(NH)-NH-CO-NH_2.$$

3. **Melamin** bildet sich:

a) Beim Schmelzen von Guanidinsalzen für sich:

$$\underset{\text{Guanidin.}}{3CH_5N_3} = \underset{\text{Melamin.}}{C_3H_6N_6} + 3NH_3$$

b) Beim Schmelzen von Guanidinsalzen mit Dicyandiamid:

$$\underset{\text{Guanidin.}}{CH_5N_3} + \underset{\text{Dicyandiamid.}}{C_2H_4N_4} = \underset{\text{Melamin.}}{C_3H_6N_6} + NH_3.$$

4. **Ammelin** entsteht durch Vereinigung von Biguanidsalzen mit Harnstoff:

$$\underset{\text{Biguanid.}}{C_2H_7N_5} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CO(NH_2)_2} = \underset{\text{Ammelin.}}{C_3H_5N_5O} + 2NH_3.$$

5. **Melanurensäure** (Ammelid) entsteht beim anhaltenden Schmelzen von Guanidincarbonat und Harnstoff im Überschuss; dabei reagirt das zuerst entstehende Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) auf Harnstoff:

$$\underset{\text{Dicyandiamidin.}}{C_2H_6N_4O} + \underset{\text{Harnstoff.}}{CO(NH_2)_2} = \underset{\text{Melanurensäure.}}{C_3H_4N_4O_2} + 2NH_3.$$

6. **Biuretdicyanamid** erhält man durch Schmelzen von Guanidincarbonat mit Harnstoff nach molecularen Verhältnissen; dabei bildet sich jedenfalls zunächst Dicyandiamidin, von dem sich dann wahrscheinlich zwei Molecüle unter Austritt von Ammoniak zu Biuretdicyanamid vereinigen:

$$\underset{\text{Dicyandiamidin.}}{2C_2H_6N_4O} = NH_3 + \underset{\text{Biuretdicyanamid.}}{C_4H_9N_7O_2}.$$

VI. SITZUNG VOM 21. FEBRUAR 1889.

Der Vorsitzende theilt mit, dass der Secretär der Classe verhindert ist, in der heutigen Sitzung zu erscheinen.

Erschienen ist das Heft VIII—X (October—December 1888) des 97. Bandes, Abtheilung I der Sitzungsberichte.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering übersendet eine im physiologischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von Dr. Franz Hillebrand ausgeführte Arbeit: „Über die specifischen Helligkeiten der Farben. Beiträge zur Psychologie der Gesichtsempfindungen".

Folgende versiegelte Schreiben werden behufs Wahrung der Priorität vorgelegt:

1. Von Herrn Johann L. Schuster in Wien, mit der Aufschrift: „Versuch einer Classification einbasig verknoteter concreter Linien".
2. Von Herrn Franz Müller in Siegenfeld (Nied. Österr.), mit der Aufschrift: „Hilfsmittel zur Verbreitung nützlicher Kenntnisse".

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht folgende Abhandlungen:

1. „Theorie der cyclischen Projectivitäten", von Prof. Adolf Ameseder an der k. k. technischen Hochschule in Graz.
2. „Zum Normalenproblem der Ellipse", von Herrn Karl Lauermann, Lehrer an der Bürgerschule in Grulich.

Das w. M. Herr Prof. Dr. v. Lang überreicht eine Abhandlung von W. Müller-Erzbach in Bremen, unter dem Titel: „Das Gesetz der Abnahme der Adsorptionskraft bei zunehmender Dicke der adsorbirten Schichten."

Herr Dr. Robert Schram, Docent an der Universität Wien und prov. Leiter des k. k. Gradmessungsbureau, überreicht eine Abhandlung: „Reductionstafeln für den Oppolzer'schen Finsterniss-Canon zum Übergang auf die Ginzel'schen empirischen Correctionen."

Über das Morphin

von

Zd. H. Skraup und D. Wiegmann.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

Untersuchungen von Gerichten, Schrötter und O. Fischer haben mit Sicherheit ergeben, dass das Morphin $C_{17}H_{19}NO_3$ ein Derivat des Phenanthrens $C_{14}H_{10}$ ist. Über die ausserhalb des Phenanthrenringes anzunehmenden drei Kohlenstoffatome und weiter über die Bindung des Morphinstickstoffes sind die Nachrichten weit weniger bestimmt. Abgesehen von einigen Beobachtungen, dass bei energischen Processen aus dem Morphin Methylamin abgespalten wird, dessen Auftreten natürlich in der verschiedensten Art erklärt werden kann, liegen Angaben über den Zerfall von Alkylderivaten des Morphins vor, die mehr verwirren als aufklären.[1]

Denn während v. Gerichten und Schrötter[2] beobachtet haben, dass das Methylmorphäthinmethylhydroxyd beim Erhitzen neben einem Phenanthrenderivat $C_{15}H_{10}O_2$, als stickstoffhältiges Spaltungsproduct Methyläthylpropylamin liefert, dessen Propylgruppe doch nur dem Morphinmolekül entstammen kann, findet Hesse[3], dass das Methylmorphmethinmethylhydroxyd Trimethylamin, und nicht wie analog den Beobachtungen der erst-

[1] Vorliegende Untersuchung war beendet, als Knorr's Arbeit: Zur Kenntniss des Morphin's (Berl. Ber. 22,181) erschienen ist. Wir kommen auf dieselbe zum Schlusse unserer Mittheilung zurück.

[2] Berl. Ber. 15, 1484, 2179.

[3] Liebig's Annalen 222, 232.

genannten Chemiker zu erwarten gewesen wäre Dimethylpropylamin abspaltet.

Der erstangeführte Process führt zu der Annahme, dass der Morphinstickstoff mit der Propylgruppe verbunden sei, der zweite zu dem Schlusse, dass am Stickstoff Methyl angelagert ist.

Eine Entscheidung auf anderem Wege war umso wünschenswerther, als v. Gerichten und Schrötter blos die Bestimmung des Platingehaltes im Chloroplatinat ihres flüchtigen Spaltungsproductes beschreiben und Hesse gar keine analytischen Daten veröffentlicht hat. Bei solchen neuen Versuchen erschien es angezeigt, vom Morphin selbst auszugehen und damit jenen Irrungen auszuweichen, die durch Austausch und Platzwechsel von Alkylgruppen herbeigeführt werden können.

Einwirkung von Alkalien auf Morphin.

Wenn Morphin mit alkoholischer Kalilauge, mit Natriumäthylat oder Natriumamylat hoch erhitzt wird, spaltet es ein flüchtiges Amin ab, und daneben einen phenolartigen, nicht basischen Körper. Während es gelungen ist, Verhältnisse zu finden, unter welchen die Ausbeute an dem Amin wenig zu wünschen übrig lässt, waren wir, was das Phenol betrifft, weniger glücklich und haben wir deshalb seine Untersuchung vorläufig aufgegeben.

Von den vielen Vorversuchen sei nur jener kurz erwähnt, bei welchem Morphin mit einer Lösung von Natrium in Amylalkohol erhitzt wurde, weil unter diesen Bedingungen ganz erhebliche Mengen von Piperidin entstanden, die offenbar von dem Pyridin abstammen, das nach Haitinger in jedem käuflichen Amylalkohol vorkommt. Da Amylalkohol bei der Reduction stickstoffhältiger Verbindungen mit Natrium häufig verwendet wird, glauben wir unsere Erfahrung, so selbstverständlich sie auch ist, nicht verschweigen zu sollen.

Die vorhin erwähnte flüchtige Base entsteht am reichlichsten, wenn Morphin mit der 10- bis 15fachen Menge einer 20 Perc. Lösung von Ätzkali in Alkohol 4 bis 6 Stunden auf 180° erhitzt wird. Das Füllen und Entleeren der Erhitzungsröhren haben wir in einer Leuchtgasatmosphäre vorgenommen, ebenso wurde der

Röhreninhalt durch Leuchtgas in etwas mehr als die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure übergedrückt; trotzdem war die Flüssigkeit immer dunkelbraun gefärbt; kohlige Reste, gasige Zersetzungsproducte oder andere Anzeichen einer totalen Zersetzung traten jedoch nicht auf.

Nach dem Eintritt in verdünnte Schwefelsäure scheiden sich reichlich lichtbräunliche Flocken eines leicht zersetzlichen Körpers *A* ab, der besonders im feuchten Zustand nachdunkelt und darum sofort entweder, wie weiter beschrieben, gereinigt oder nach sorgfältigem Waschen mit Wasser im Vacuum getrocknet wird.

Das bräunliche Filtrat von dieser festen Abscheidung gab an Äther nur sehr geringe Mengen einer nicht krystallisirenden Substanz ab, ebenso an andere Lösungsmittel; es wurde sofort mit Soda übersättigt und im Wasserdampfstrom destillirt, bis die Dämpfe nicht mehr alkalisch reagirten. Die Destillate flossen in überschüssige titrirte Salzsäure, so dass nach Beendigung der Destillation durch Titration die Menge des Morphinstickstoffs, der in flüchtige Producte übergegangen war, ermittelt werden konnte.

Die ersten Versuche haben wir in Glasröhren ausgeführt, später eiserne, sogenannte Druckrohre benützt, die an einem Ende zusammengeschweisst, am andern offenen mit einem Schraubengewinde und einem scharf zulaufenden Rande versehen waren. Der Verschluss erfolgte durch Aufschrauben eines kurzen Rohrstückes, das halb mit Blei ausgegossen, so dicht in den scharfen Rand einschnitt, dass auch nach mehrstündigem Erhitzen eine Gewichtabnahme nicht eintrat. Es empfiehlt sich das Blei vor jedesmaligem Gebrauch umzuschmelzen und die Oberfläche desselben blank zu putzen.

Die Substanz *A* löst sich in indifferenten Lösungsmitteln nur wenig auf; Alkalien lösen sie leicht, ebenso concentrirte Säuren, verdünnte Säuren schwierig. Die alkalische Lösung dunkelt an der Luft sehr rasch nach. Nachdem alle Versuche, den Körper aus Lösungsmitteln krystallisirt zu erhalten, oder ihn in ein leicht krystallisirendes Derivat umzuwandeln, entweder völlig fehlschlugen oder wegen äusserst schlechten Ausbeuten aufgegeben werden mussten, haben wir seine Reinigung durch partielle Fällung vorgenommen.

Zu diesem Behufe wird die fein zerriebene Substanz in wässerigem Alkohol suspendirt und in der Wärme Natriumbisulfit zugefügt, bis auf geringe dunkle Reste alles gelöst ist. Die filtrirte Lösung wird mit Wasser partiell gefällt, die erhaltenen Niederschläge durch nochmaliges Lösen in verdünntem Weingeist unter Zusatz von Bisulfit und Ausfällen mit Wasser weiter gereinigt. So gelingt es unter grossen Verlusten aus den letzten fast ungefärbten Lösungen durch Zusatz von viel Wasser fast reinweisse mikrokrystallinische Flocken niederzuschlagen, die weniger empfindlich wie die rohe Substanz, doch noch immer sehr zersetzlich sind und schon beim Trocknen über Schwefelsäure röthlich bis bräunlich verfärbt werden. Die Mutterlaugen der Fällung durch Destillation im Vacuum von Alkohol befreit, scheiden dieselbe Substanz ab, wie eine freilich nicht scharf stimmende Analyse und die Übereinstimmung aller Eigenschaften ergeben hat.

0·1802 *g* über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet gaben 0·4196 *g* CO_2 und 0·0966 *g* H_2O.
0·2348 *g* gaben 7·3 *cm*³ N bei 240 und 733·6 *mm*

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_5$
C	63·50	64·3
H	5·95	5·9
N	3·84	4·4

Die Substanz hat also die Zusammensetzung eines Dioxymorphins; ob sie thatsächlich ein so einfaches Morphinderivat ist, kann umso weniger entschieden werden, als alle Versuche sie genauer zu untersuchen resultatlos blieben. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel, welche bei vorsichtiger Einwirkung prächtig roth färben. Wird z. B. die Substanz in heissem Alkohol suspendirt und Eisenchlorid zugefügt, so tritt bei gelindem Erwärmen unter gleichzeitiger Dunkelrothfärbung Lösung ein und Wasser schlägt dann ein rothes Pulver nieder, das frisch bereitet in Alkohol sehr leicht löslich ist und von Natriumbisulfit entfärbt wird; schon nach kurzer Zeit löst Alkohol, aber nur theilweise, und das Sulfit liefert eine bräunliche Substanz.

Flüchtiges Amin aus Morphin.

Durch die früher erwähnte Titration des alkalischen Destillates kamen wir zu der auffälligen Beobachtung, dass blos etwa 50 Perc. des Morphins in flüchtige Amine übergehen, auch wenn die Dauer der Einwirkung verlängert und die Concentration der Kalilauge erhöht wird. In der Mehrzahl der Versuche fanden wir 46—49 Perc., im Durchschnitt aller Bestimmungen 40 Perc., blos eine Bestimmung ergab 57 Perc., was auch einem Versuchsfehler zugeschrieben werden kann. Um jeden Irrthum auszuschliessen, sind schliesslich die eisernen Rohre nicht mehr, dafür Verbrennungsrohre verwendet worden, ohne aber andere Zahlen zu erhalten. Unter allen Umständen waren reichliche Mengen von einem stickstoffhältigen Körper vorhanden, der die Eigenschaften des Dioxymorphins besass.

Das mit Salzsäure neutralisirte Destillat färbt sich beim Eindampfen gelblich bis bräunlich, bei genügender Concentration erstarrt es zu unregelmässig geformten tafelartigen Krystallen.

Ein Theil mit überschüssigem Platinchlorid vermischt setzte nach kurzer Zeit gelbrothe, einzeln angeordnete Prismen an, die vollständig homogen aussahen, dieselben Krystalle lieferte die Mutterlauge bei weiterem Einengen.

Sie verwittern nicht, sind in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr leicht löslich, ziemlich löslich in verdünntem Weingeist, nicht in Alkohol und Äther. Das so gewonnene Platinsalz schmilzt bei 205; ganz reine Substanz, wie sie aus der durch Destillation gereinigten Base erhalten wurde, aber bei 207—208°.

Analyse 1 ist mit dem direct dargestellten, Analyse 2 mit dem aus destillirten Amin gewonnenen Salz ausgeführt.

1. 0·2257 *g* gaben 0·1125 *g* CO_2 und 0·0832 *g* H_2O sowie 0.0847 *g* Pt.
2. 0·2138 *g* gaben 0·0773 *g* Pt.

	Gefunden		Berechnet für $(C_3H_9N)_2H_2PtCl_6$
	I	II	
C	13·59	—	13·62
H	4·11	—	3·78
Pt	37·52	37·15	36·93

Die flüchtige Base hat demnach die Zusammensetzung C_3H_9N, die Analyse des nicht weiter gereinigten Präp[illegible] weiter, dass Amine von anderem Kohlenstoffgeh[illegible] beigemengt sein können.

Die Hauptmenge des Chlorhydrates, mit höchst concentrirter Kalilauge zerlegt, schied eine leichte wasserhelle Flüssigkeit von intensiv aminartigem, doch von dem des Trimethylamins verschiedenen Geruch ab. Sie wurde mit festem Ätzkali sorgfältig getrocknet und ging dann constant zwischen 34—35 uncorr. über. Nur wenige Tropfen destillirten noch bis 37°.

Der Siedepunkt des Amins schliesst das normale Propylamin aus, ebenso das Trimethylamin, liegt aber sehr nahe jenem des Isopropylamins für welches Gautier 31·5 als Siedetemperatur angibt.

Die Fraction 34—35 mit Wasser vermischt, mit Salzsäure neutralisirt und am Wasserbade, schliesslich über Schwefelsäure concentrirt, gab wasserhelle Krystalle, die rasch auf trockenes Porzellan gestrichen und allsogleich wieder über Schwefelsäure gestellt wurden, um sie von der beim Concentriren wieder gelb gewordenen Mutterlauge zu befreien.

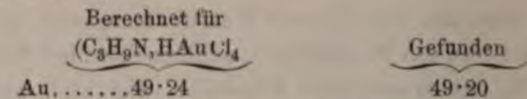
Nach mehrtägigem Stehen zeigten sie den Schmelzpunkt 132, während Gautier als Verflüssigungspunkt des Isopropylaminsalzes 139·5 angibt. Da beim Einfüllen in die Capillarröhrchen merklich Wasser angezogen und deshalb der Schmelzpunkt leicht zu niedrig gefunden wird, haben wir unter häufigem Verreiben über Schwefelsäure, getrocknetes Salz möglichst rasch in mehrere Röhrchen eingefüllt, diese wieder über Schwefelsäure ins Vacuum gestellt, nach etwa acht Tagen mit einem derselben die Schmelzpunktbestimmung ausgeführt und letztere in Zeiträumen von mehreren Tagen bis Wochen wiederholt. Schon bei der zweiten Bestimmung verflüssigte sich das Salz scharf bei 133° und dasselbe Resultat gaben alle späteren Wiederholungen.

Die Eigenschaften unseres Amins weichen von jenen des Isopropylamins zu sehr ab, um ohne weiters eine Identification zuzulassen. Hierbei ist noch zu erwägen, dass das vierte Isomere der Formel C_3H_9N, das Äthylmethylamin, noch nicht dargestellt ist, möglicherweise dem Isopropylamin in den Eigenschaften sehr nahesteht und deshalb das Amin aus Morphin auch das unbekannte Äthylmethylamin sein könne. Dazu kommt noch, dass die Morphinbase die Isonitrilreaction äusserst schwach gab, die Senfölreaction ganz versagte.

Es blieb deshalb nichts übrig als das Äthylmethylamin synthetisch darzustellen. Um den Vergleich zu erleichtern, haben wir das Amin aus Morphin noch in das Golddoppelsalz und in das saure Oxalat verwandelt. In beiden Fällen diente durch Destillation gereinigte Base.

Golddoppelsalz. Dasselbe fällt aus der Lösung des Chlorhydrates nach Zusatz der berechneten Menge Goldchlorid in zarten langen Nadeln aus, die in kaltem Wasser schwierig löslich sind und bei 179—180 schmelzen.

0·2189 *g* gaben 0·1077 *g* Au



	Berechnet für $(C_3H_9N, HAuCl_4$	Gefunden
Au	49·24	49·20

Saures Oxalat. Es bildet weisse haarfeine Nadeln, die oft zu glänzenden Schuppen verwachsen sind, die in der Hitze in Wasser und Alkohol leicht, in der Kälte schwierig löslich sind, und wiederholt aus absolutem Alkohol unkrystallisirt bei 154—155° schmelzen.

0·2222 *g* gaben 0·3238 g Co_2 und 0·1450 *g* H_2O

	Berechnet für $C_3H_9NC_2O_4H_2$	Gefunden
C	40·27	39·73
H	7·38	7·29

Darstellung des Äthylmethylamins.

Das gesuchte Äthylmethylamin bereiteten wir durch Einwirkung von Jodmethyl auf ein Gemisch von käuflicher 30 Perc. Äthylaminlösung und Äthylalkohol, bei 100° im geschlossenen Rohr. Nach dreistündigem Erhitzen wurden die freien Amine mit Wasserdampf abdestillirt, der Rückstand bis zur Krystallisation gedampft, mit höchst concentrirter Kalilauge zerlegt und abermals Wasserdampf eingeleitet, welcher die vorher als jodwasserstoffsauren Salze gebundenen Basen übertrieb.

Im Kolben blieb neben Jodkalium ein nach dem Erkalten krystallisirendes Öl, das mechanisch vom ersteren getrennt, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Es ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwierig, ziemlich leicht in Wasser löslich, Jodkalium fällt es aus Wasser aus.

Die Krystalle, weisse lange Nadeln, lassen sich vorsichtig erhitzt, unverändert sublimiren, ohne vorher zu schmelzen, grössere Mengen werden aber theilweise zerlegt, indem sich Jod abscheidet und Amingeruch auftritt; sie sind krystallwasserfrei und der Analyse nach das Äthyltrimethylammoniumjodid.

0·3035 *g* Substanz bei 100° getrocknet gaben 0·3290 *g* Ag I

	Berechnet für $C_2H_5(CH_3)_3NI$	Gefunden
I	58·9	59·0

Die durch Ätzkali frei gewordenen Basen haben wir nach dem Verfahren von Duvillier und Buisine[1] getrennt.

Die ziemlich concentrirte wässerige Lösung der Amine, mit der berechneten Menge Oxalsäureäther (50 *g*) geschüttelt, schied nach kurzer Zeit weisse Nädelchen ab, deren Menge nach einigen Stunden nicht mehr zunahm. Sie waren Diäthyloxamid, das aus Wasser umkrystallisirt bei 178° schmolz.

0·2945 *g* gaben 52·4 cm^3 N bei 22·5° und 732 *mm*

	Gefunden	Berechnet für $(CO\,NH\,C_2H_5)_2$
N	19·33%	19·44

Das Filtrat von Diäthyloxamid mit Wasserdampf destillirt lieferte eigenthümlicherweise kein alkalisches Destillat, sondern bloss kleine Mengen Oxalsäureäther; es scheint also ein tertiäres Amin höchstens in Spuren entstanden zu sein.

Nach dem Erkalten hatten sich abermals Nädelchen des Diäthyloxamids abgesetzt und weitere Mengen desselben konnten noch mit Äther extrahirt werden.

Auch die mit Äther ausgezogene Substanz ist analysirt worden.

0·1400 *g* gaben 0·2520 *g* CO_2 und 0·1038 *g* H_2O

	Gefunden	Berechnet
C	49·87	50·00
H	8·24	8·30

[1] Ann. chim. phys. (V) 23, 289.

Die vom Oxamid völlig befreite Lösung haben wir gemäss dem Vorschlag von Duvillier und Buisine stark verdünnt und anhaltend gekocht, um die vorhandenen Äther zu verseifen. Nach abermaliger Concentration erstarrte die Flüssigkeit allmälig zu einem Brei glänzender Blättchen, die von der zähen Mutterlauge nur derart zu trennen waren, dass sie zuerst, so gut es ging, auf der Saugpumpe filtrirt, dann öfter mit wenig wässerigem Alkohol angerieben und wieder abgesaugt wurden.

Sie schmelzen nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 113—114, sind in Wasser sehr leicht, schwieriger in Alkohol löslich und nach Zusammensetzung und Verhalten zweifellos saures oxalsaures Äthylamin.

0·2420 *g* gaben 0·3114 *g* CO_2 und 0·1505 *g* H_2O

	Berechnet für $C_2H_5NH_2C_2O_4H_2$	Gefunden
C	35·5	35·1
H	6·6	6·9

0·5 *g* in Wasser gelöst, nach Zusatz von etwas überschüssigem Ätznatron destillirt, hierauf in bekannter Art mit Chlorcalcium gefällt, gaben 41·5% CaO, berechnet 41·48.

Das durch Natronlauge freigemachte Amin der Analyse 2 in das Chloroplatinat verwandelt zeigte die dem Äthylaminsalz zukommende Zusammensetzung.

0·2034 *g* hinterliessen 0·0770 *g* Pt.

Berechnet für $(C_2H_5.NH_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
38·1%	37·8

Aus der Mutterlauge des Äthylaminoxalats fallen nach weiterem Einengen weisse Nadeln aus, die sich sowohl durch ihre Form als durch den höheren Schmelzpunkt von der schon beschriebenen ersten Krystallisation auffallend unterscheiden. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt bis 154° und erhöht sich dann nicht mehr. Die Nadeln sind in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol schwieriger löslich, vorsichtig erhitzt lassen sie sich anscheinend unverändert sublimiren.

Die Analyse zeigte, dass das saure Oxalat des gesuchten Äthylmethylamins vorlag.

0·2428*g* gaben 0·3626*g* CO_2 und 0·1606*g* H_2O

	Gefunden	Berechnet für $(C_2H_5)(CH_3)NH.C_2O_4H_2$
C	40·72	40·27
H	7·34	7·38

0·4011*g* lieferten in derselben Art behandelt wie beim Äthylaminoxalat beschrieben ist: 0·1465*g* CaO

	Gefunden	Berechnet
CaO	36·5%	35·97

Das aus dem Oxalat abgeschiedene Amin lieferte ein Chlorhydrat, das in Tafeln krystallisirt, die jenen des Salzes aus Morphin sehr ähnlich waren, deren Schmelzpunkt aber constant niederer, bei 126—127 lag. Sie waren etwas gelb gefärbt, die geringe Menge verhinderte eine weitere Reinigung.

Auf Zusatz von Goldchlorid gab das Chlorhydrat des Äthylmethylamins einen dichten Niederschlag, der in kaltem Wasser schwierig löslich, aus heissem umkrystallisirt werden konnte und dann lange Nadeln bildete, die dem Goldsalze aus Morhpin zum Verwechseln ähnlich, gerade so wie dieses bei 179—180 sich verflüssigten.

Aus dem Rest der Substanz haben wir das Chloroplatinat dargestellt, das in Ansehen und Löslichkeitsverhältnissen mit dem aus Morphin identisch ist und ebenso wie letzteres bei 208° schmilzt.

0·2529*g* gaben 0·0940*g* Pt, 0·1268*g* CO_2 und 0·0886*g* H_2O

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_9N)_2H_2PtCl_6$
C	13·67	13·62
H	3·89	3·78
Pt	37·17	37.16

Herr K. **Lippitsch** hat die Verbindung krystallographisch untersucht und gleichzeitig auch Messungen mit dem Chloroplatinat der Morphinbase ausgeführt. Es hat sich herausgestellt,

dass die beiden Substanzen äusserst ähnlich, aber nicht völlig gleich krystallisiren. Er theilt uns mit:

„Krystalle lang gestreckt, nadelförmig, nach der optischen Untersuchung rhombisch. Es treten auf ∞P, $\infty P \infty$, $P \breve{\infty}$; ∞P immer schlecht entwickelt.

	Äthyl-Methylamin-Platinsalz	Platinsalz aus Morphin
$\infty P : \infty P$	$= 125°30'$	$= 127°30'$
$\infty P : \infty P \breve{\infty}$	$= 116\ 15$	$= 116\ 12$
$P \breve{\infty} : P \breve{\infty}$	$= 116\ 54$	$= 117\ \ 4$
$\breve{\infty} P \breve{\infty} : P \breve{\infty}$	$= 121\ 20$	$= 121\ 30$

$a : b : c = 0{\cdot}5141 : 1 = 0{\cdot}6128 \qquad 0{\cdot}4935 = 1 : 0{\cdot}6128$

Da die beiden Verbindungen dieselben Formen aufweisen, und nur die Differenz des einen Winkels von 2° vorliegt, sind sie wohl krystallographisch identisch, umsomehr als das Chlorplatinat des

Fig. 1.

Isopropylamins, das noch in Betracht kommen könnte, nicht nur ganz andere Formen, sondern auch ein ganz anderes Axenverhältnis wie jenes der Morphinbase besitzt."

Da somit die Verbindungen des synthetischen Äthylmethylamins nur sehr geringfügig von jenen der flüchtigen Morphinbase abweichen, letztere aber von den beiden Propylaminen und dem Trimethylamin sich sehr wesentlich unterscheidet, kann über ihre Natur weiter kein Zweifel herrschen.

Auch noch auf anderem Wege gelang es das Amin aus Morphin als secundäre Base zu erkennen; es geht nämlich in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl erhitzt, zum grössten Theil in Äthyltrimethylammoniumjodid über, das alle Eigenschaften des Jodids aufweist, wie wir es als Nebenproduct der Darstellung von Äthylmethylamin erhalten haben. Die Isolirung geschah nach bekannten Methoden; erwähnt sei, dass zur Abscheidung der tertiären Basen Kaliumcarbonat genommen werden muss, da Ätzkali das quaternäre Jodid angreift.

0·2164 *g* gaben 0·2359 *g* Ag I

	Berechnet für $(C_2H_5)(CH_3)_3NI$	Gefunden
I	58·97	58·87

Nach Beendigung dieser Versuche konnten wir die letzten Zweifel durch einen Vergleich mit reinem Isopropylamin beseitigen, von dem Herr Tafel uns fast ein Gramm zu überlassen die Güte hatte, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken.

Es zeigte sich, dass das Isopropylamin die Isonitrilreaction ganz deutlich gibt, dass sein Chloroplatinat in schmalen zusammengewachsenen Blättern krystallisirt, die ganz verschieden von den vereinzelt ausgebildeten Prismen der Morphinbase aussehen, und bei 227—228° schmelzen; das salzsaure Isopropylamin, kurze Zeit bei 100° getrocknet, verflüssigte sich bei 153—55°, das Goldsalz, aus dem bei 100° getrockneten Chlorhydrat in Form flächenreicher gelber Täfelchen gewonnen, bei 72—73°. Nach all dem ist die aus Morphin beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge entstehende Base bestimmt Äthylmethylamin.

Da mit letzterem die ganze Reihe der Structur verschiedenen Isomeren der Formel C_3H_9N bekannt ist, erscheint eine Zusammenstellung ihrer charakteristischen Merkmale nicht überflüssig.

Tabelle I.

	Propylamin	Isopropylamin	Äthylmethylamin	Trimethylamin
Siedepunkt	49°	31·5°	34—35° S. u. W.	9·3°
Chlorhydrat.	Blätter?	Würfel	Tafeln	Prismen
Schmzp.	155—158	139·5 ? 153-55 S. u. W.	133° S. u. W.	?
Platinsalz	Nadeln	schmale Blätter	Nadeln	derbe Tafeln
Schmzp.	214° S. u. W.	227—228° S. u. W.	208° S. u. W.	240—45° Knorr
Goldsalz	lange Nadeln	Täfelchen	lange Nadeln	Krystallkörner
Schmzp.	169° S. u. W.	72—73° S. u. W.	179—180° S. u. W.	253° Knorr

In dieser Zusammenstellung sind die von uns ermittelten Daten mit S. und W. bezeichnet.

Nachschrift.

Die beschriebenen Versuche waren mit Ausnahme der mit dem Isopropylamin ausgeführten beendet, als uns die Mittheilung von L. Knorr zur Kenntniss des Morphins zukam, welche mit unseren schwer vereinbare Ergebnisse enthält. Denn während nach unseren Beobachtungen der Morphinstickstoff zwei Alkylgruppen bindet, und daher entgegengesetzt zu der bisherigen Annahme blos mit einer Valenz, mit dem Phenantrenreste verbunden sein kann, findet Knorr Thatsachen, welche, wie wir gern zugeben, ebenso bestimmt dafür sprechen, dass am Morphinstickstoff nur eine Alkylgruppe und zwar Methyl gebunden ist.

Die Entstehung von Trimethylamin aus Methylmorphimethinmethylhydroxyd liesse sich mit unserer Annahme allerdings unter der Voraussetzung in Zusammenhang bringen, dass die Äthylgruppe als Äthylen abgespalten wird, wie Hesse[1] schon bei anderer Gelegenheit erwähnt. Dann bleibt es aber noch immer unverständlich, dass Knorr aus dem Methylmorphimethin blos Dimethylamin und nicht, wie nach unseren Beobachtungen wahrscheinlich wäre, Dimethyläthylamin abgespalten hat.

Wir haben einen Augenblick an einen groben Versuchsfehler unserer Untersuchung gedacht und sie deshalb in den wichtigsten Theilen wiederholt, doch ohne die geringste Differenz auffinden zu können.

Wir erhielten das Äthylmethylamin und ohne merkliche Mengen anderer Amine auch dann, als wir Alkohol benützten, der zuvor über Oxalsäure destillirt wurde, (1), wir erhielten es auch bei Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge, (2), es entstand auch beim Erhitzen von weingeistigem Ätzkali und Codein. (3) In allen drei Versuchen haben wir die Chloroplatinate analysirt, letztere verflüssigten sich bei 208, nur das aus Codein bei 206°.[2]

---

[1] Liebig Ann. 222, 232.

[2] Beim Codein erhielten wir in sehr kleiner Menge auch gelbe, nicht hygroskopische Täfelchen, die unter dem Mikroskop Ähnlichkeit mit dem Chloroplatinat des Methylamins zeigten.

1. 0·2448 *g* gaben 0,0899 *g* Pt.

2. 0·2265 *g* gaben 0·1100 *g* CO_2, 0·0702 *g* H_2O und 0·0830 *g* Pt.

3. 0·1848 *g* gaben 0·0907 *g* CO_2. 0·0569 *g* H_2O und 0·0687 *g* Pt.

	Berechnet	Gefunden		
		I	II	III
C	13·67	—	13·25	13·39
H	3·89	—	3·44	3·60
Pt	37·17	36·7	36·64	37·13

Es kann also nicht daran gezweifelt werden, dass das Äthylmethylamin blos durch Einwirkung des Ätzkali's auf Morphin (und auf Codein) gebildet wird, dass also das Morphin nebst einer Methyl- auch eine Äthylgruppe und beide sehr wahrscheinlich an Stickstoff gebunden enthält.

Ebenso auffallend wie die Abweichung zwischen den Resultaten von L. Knorr und den unsrigen ist der schon früher bemerkte Umstand, dass wir nur etwa die Hälfte des Morphins zu spalten vermochten, während die andere im wesentlichen blos oxydirt wird.

Da wir unsere Untersuchung fortsetzen, enthalten wir uns heute jeder Vermuthung, in welcher Art diese verwirrenden Thatsachen erklärt werden könnten.

Wir fügen nur noch zu, dass bei unseren Versuchen zwei Morphinsorten verschiedener Provenienz das gleiche Verhalten zeigten, dass beide die charakteristischen Morphinreactionen gegeben haben, die eine auch in Morphinmethyljodid übergeführt wurde, das alle bekannten Eigenschaften besass, dass sich aber bei der Darstellung anderer Morphinderivate Schwierigkeiten einstellten, die seinerzeit auf Zufälligkeiten geschoben wurden. Ob jenen eine Bedeutung zuzuschreiben ist, müssen weitere Versuche lehren.

Zu einer Zeit, in der wir der Meinung waren, das Amin aus Morphin wäre Isopropylamin, haben wir das Verhalten von normalen Propylamin gegen alkoholische Kalilauge studirt. Dabei fanden wir, dass es unter genau denselben Bedingungen erhitzt wie die äquivalente Menge von spaltbarem Morphin unverändert bleibt.



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. III. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.



VI. SITZUNG VOM 14. MÄRZ 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft I (Jänner 1889) des X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Herr F. O. Le Cannellier, Schiffslieutenant und Mitglied der französischen Expedition nach Cap Horn, dankt für die geschenkweise Überlassung eines Exemplares des Werkes über die österreichische Jan Mayen-Expedition.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Assistenten an der k. k. technischen Hochschule Edmund Ehrlich, betitelt: „Zur Oxydation des β-Naphtols."

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt übersendet zwei im botanischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Arbeiten:

1. „Über Einkapselung des Protoplasmas mit Rücksicht auf die Function des Zellkernes", von Prof. G. Haberlandt.
2. „Zur Anatomie der Orchideen-Luftwurzeln", von Dr. Ed. Palla, Assistent dieses Institutes.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über Raumcurven vierter Ordnung erster Art und die zugehörigen elliptischen Functionen", von Prof. Dr. G. Pick an der k. k. deutschen Universität in Prag.
2. „Über die Steiner'schen Mittelpunktscurven" (III. Mittheilung), von Dr. Karl Bobek, Docent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

3. „Zur Lehre der Fuchs'schen Functionen erster Familie“ (II. Mittheilung), von Dr. Otto Biermann, Docent an der k. k. deutschen Universität in Prag.
4. „Über Dislocationserscheinungen in Polen und den angrenzenden ausserkarpathischen Gebieten“, vorläufige Mittheilung von Dr. J. v. Siemiradzki in Lemberg.

Herr Prof. Dr. Anton Grünwald an der k. k. technischen Hochschule in Prag übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, mit der Inhaltsangabe: „Ergebnisse meiner bisherigen vergleichenden Untersuchung der Spectren des Kobalts und Nickels.“

Das w. M. Herr Prof. Dr. Friedrich Brauer in Wien übersendet ein geschlossenes Couvert zur Wahrung der Priorität, mit der Aufschrift: „Beitrag zur Systematik der Muscarien.“

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Regierungsrathes Prof. Dr. F. Mertens in Graz, betitelt: „Zum Normalenproblem der Kegelschnitte.“

Ferner überreicht Herr Prof. Weyr eine Abhandlung von Dr. Jan de Vries in Kampen (Holland): „Über gewisse der allgemeinen cubischen Curve eingeschriebene Configurationen.“

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Die Darmgekröse und die Netze im gesetzmässigen und im gesetzwidrigen Zustand.“ (Mit 17 Abbildungen.)

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine aus Krakau eingesendete Abhandlung: „Über die Oxydation des Paraphenylendiamins und des Paramidophenols“, von Dr. Ernst v. Bandrowski.

Das c. M. Herr Oberstlieutenant A. v. Obermayer überreicht eine Abhandlung: „Über einige elektrische Entladungserscheinungen und ihre photographische Fixirung“, welche die Resultate einer von demselben in

Gemeinschaft mit Herrn Hauptmann Arthur Freiherrn v. Hübl unternommenen Untersuchung enthält.

Herr Gejza v. Bukowski in Wien überreichte eine Abhandlung unter dem Titel: „Grundzüge des geologischen Baues der Insel Rhodus."

Herr Dr. E. Grünfeld in Wien überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. „Über die ausserwesentlich singulären Punkte der linearen Differentialgleichungen n^{ter} Ordnung."

2. „Über die Form derjenigen Systeme homogener linearer Differentialgleichungen erster Ordnung, welche nur reguläre Lösungen zulassen."

Das Gleichungssystem:

Herr Dr. Friedrich Bidschof in Wien überreicht eine Abhandlung: „Bestimmung der Bahn des Planeten (175) Andromache".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Die Venusdurchgänge 1874 und 1882. Bericht über die deutschen Beobachtungen, herausgegeben im Auftrage der Commission für die Beobachtungen der Venusdurchgänge in Berlin von dem Vorsitzenden dieser Commission A. Auwers. II. Bd. Berlin 1889; 4°.

Über die Oxydation des Paraphenylendiamins und des Paraamidophenols

von

Dr. Ernst v. Bandrowski.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. Staatsgewerbeschule in Krakau.

Das Diphenylparazophenylen[1] und seine Homologen, über welche ich demnächst zu berichten gesonnen bin, müssen als Derivate des bis nun unbekannten Parahydrazophenylens $C_6H_4\left<\begin{matrix}NH\\ |\\ NH\end{matrix}\right.$ betrachtet werden, ebenso wie das derzeit unbekannte Chinonimid $C_6H_4\left<\begin{matrix}NH\\ |\\ O\end{matrix}\right.$ als Muttersubstanz das Chinonphenylimids und der Chinontolylimide anzusehen ist. Es war demnach interessant zu erfahren, ob und auf welche Weise diese Körper zu erhalten wären, ebenso welch' chemisches Verhalten dieselben aufweisen.

Der kürzeste Weg zur Synthese der fraglichen Körper bot sich offenber in einer zweckmässig ausgeführten Oxydation des Paraphenylendiamins und des Paraamidophenols. Beide Substanzen sind, wie bekannt, sehr oxydabel; bei der Einwirkung stärker oxydirend wirkender Agentien geben beide sehr leicht das Chinon, und ihre wässerigen Lösungen bräunen sich schon an der Luft, was unstreitig einen Oxydationsvorgang bezeichnet. Ich nahm mir vor zuerst zu ermitteln, in welcher Weise dieser letztere Process vor sich geht, und erlaube mir schon jetzt, obwohl die Untersuchung noch nicht zu Ende geführt ist, die bis heute

[1] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1887, 523.

[2] Ebenda Jahrg. 1888, 98.

erhaltenen Resultate vorzulegen und dies in Ansehung der im III. Hefte der diesjährigen „Berichte“[1] erschienenen Abhandlung O. Fischer's und E. Hepp's über die Oxydation des Ortophenylendiamins.

Oxydation des Paraphenylendiamins.

Bei der Abscheidung des Paraphenylendiamins aus seinem Chlorhydrat mittelst Ammoniak beobachtete ich, dass die alkalische Mutterlauge schon nach einigen Stunden sich mit einer grünlichen Krystallhaut bedeckt und dass dieselbe mit der Zeit zunahm. Diese Beobachtung gab Anlass zu eigens angestellten Versuchen, deren Resultat dahin ausfiel, dass bei der Einwirkung von Sauerstoff auf eine ammoniakalisch wässerige Lösung des Paraphenylendiamins, letzteres zu einem Körper von der Formel $C_6H_6N_2$ oxydirt wird. Die Reaction erfolgt quantitativ gemäss der Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)_2+O=H_2O+C_6H_6N_2$$

Wird eine wässerige, ammoniakalische Lösung des Paraphenylendiamins, oder was viel bequemer, seines Chlorhydrats der Luft ausgesetzt, so scheiden sich schon nach einigen Stunden an der Oberfläche dunkelgrüne, roth durchscheinende nadelförmige Krystalle; dieselben fallen mit der Zeit zu Boden und machen neuen an der Oberfläche Platz. Der beschriebene Vorgang geht äusserst langsam von statten; so z. B. beanspruchte eine wässerige Lösung von 12 *g* Paraphenylendiamin zur totalen Oxydation nicht weniger als circa vier Monate, wobei etwa 10 *g* der obigen Krystalle erhalten wurden.

Der Oxydationsprocess kann jedoch erheblich beschleunigt werden, wenn derselbe durch Wasserstoffsuperoxyd bewirkt, oder wenn durch die wässerige Lösung des Diamins ein langsamer Sauerstoffstrom geleitet wird, wobei noch die Anordnung getroffen werden kann, dass der überschüssig entweichende Sauerstoff in den nachfolgenden Gefässen zur weitern Oxydation Verwendung findet.

In beiden Fällen, sowohl bei der langsamen, wie bei der beschleunigten Oxydation, resultirt ein und derselbe Körper, obwohl im ersten Falle derselbe in Folge der sehr langsamen

[1] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft Jahrg. 1889.

Abscheidung in grossen, gut ausgebildeten Krystallen, im zweiten dagegen in Krystallflittern erhalten wird. Der Körper wurde in beiden Fällen direct, ohne weitere Reinigung analysirt. Das Ergebniss war folgendes:

I. 0·2228 g der (durch langsame Oxydation erhaltenen) Substanz gaben 0·5524 g CO_2 und 0·1162 g H_2O.

II. 0·2310 g der Substanz (erhalten wie in I) gaben 0·5676 g CO_2 und 0·1200 g H_2O.

III. 0·132 g der (durch Sauerstoffstrom erhaltenen) Substanz gaben 0·3278 g CO_2 und 0·0698 g H_2O.

IV. 0·1038 g Substanz (erhalten wie bei I) gaben 24 cm^3 N bei $B = 738$ $t = 21$ $w = 18·425$.

V. 0·102 g Substanz (erhalten wie bei I) gaben 23·5 cm^3 N bei $B = 756$ $w = 16·346$ $t = 19$.

VI. 0·0892 g Substanz (erhalten wie bei III) gaben 21 cm^3 N bei $B = 732$ $w = 12·699$ $t = 15$.

Somit erhalten			Berechnet nach der Formel		
			$C_6H_8N_2$	$C_6H_6N_2$	$C_6H_4N_2$
C = 67·60	67·01	67·72	C = 66·66	67·94	69·23
H = 5·79	5·77	5·87	H = 7·40	5·66	3·84
N = 25·65	26·05	26·52	N = 25·94	26·41	26·92

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass dem Körper die empirische Formel $C_6H_6N_2$ zukommt.

Der Körper stellt je nach der Erzeugungsweise entweder gut ausgebildete, glasglänzende, dunkelgranatrothe Krystalle mit grünlichem Oberflächenschimmer, oder bronzefarbene Krystallblätter vor. Er ist sehr wenig in Wasser, etwas leichter in Weingeist oder Benzol löslich. Schmilzt bei 230—231°; nach dem Schmelzen bläht er sich auf, was eine Zersetzung andeutet. Er hat schwach basische Eigenschaften, löst sich in starken Säuren mit dunkelbrauner Farbe; beim längeren Kochen tritt Zersetzung ein, was schon an dem Farbenwechsel der Lösung erkenntlich ist. So z. B. wird der Körper von kalter Salzsäure nur schwierig gelöst, leicht jedoch beim Kochen, wobei die Lösung

intensiv-carmoisinroth wird. Die gelbbraune schwefelsaure Lösung des Körpers wird beim Erwärmen blauviolett und setzt mit Wasser verdünnt einen dunklen amorphen Niederschlag ab.

Mit Essigsäureanhydrid wird der Körper acetylirt, und zwar bildet sich sowohl beim kürzeren Erwärmen in offener Eprouvette, wie auch beim dreistündigen Erhitzen auf 130° im zugeschmolzenen Rohre ein Monoacetylderivat von der Formel $C_6H_5N_2(C_2H_3O)$. Dasselbe aus Nitrobenzol umkrystallisirt bildet prächtige, zinnoberrothe Kryställchen, die bei 294° unter Zersetzung schmelzen und in den gewöhnlichen Solventien schwer löslich sind. Bei der Analyse lieferten:

0·2428 *g* Substanz 0·5624 *g* CO_2 und 0·1484 *g* H_2O
0.2244 *g* Substanz 0·5244 *g* CO_2 und 0·1372 *g* H_2O
0·1735 *g* Substanz gaben 28 cm^3 N bei $B = 747$ $t = 22$
$w = 19·659$

also gefunden			Formel $C_6H_5N(C_2H_3O)$ verlangt
C = 63·18	63·72		C = 64·00
H = 6·78	6·77		H = 6·66
N =		17·95	N = 18·66

Die Bildung eines Monoacetylderivates weist darauf hin, dass der Körper $C_6H_6N_2$ wohl kein Hydrazophenylen $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}\right.$ ist, welche Ansicht wohl mit sonstigen Eigenschaften des Körpers übereinstimmt, wie z. B. seiner Schwerlöslichkeit, hohen Schmelzbarkeit und zuletzt mit der Thatsache, dass bei Einwirkung reducirender Agentien, namentlich Zinn oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung, das Paraphenylendiamin nicht regenerirt wird.

Oxydation des Paraamidophenols.

Das Paraamidophenol gehört, wie ich mich überzeugt habe, zu den leichtest oxydabeln Körpern. Seine an der Luft erzeugte Lösung trübt sich in Folge der Oxydation auf Kosten der auf-

gelösten Luft schon nach einigen Minuten so, dass es schwer kommt, den Körper auf gewöhnliche Art aus Wasser umzukrystallisiren; diese Operation kann nur in sauerstoffreiem Medium ausgeführt werden.

Um den Oxydationsprocess kennen zu lernen, wurden wässerige Lösungen des Paraamidophenols entweder der Einwirkung der Luft oder eines Sauerstoffstromes ausgesetzt. In beiden Fällen vollzieht sich dieselbe Reaction; im ersten Falle natürlich langsamer, im Allgemeinen jedoch viel schneller, als bei dem Paraphenylendiamin. Es erscheinen fadenartige, dunkelgrüne Kryställchen, die, sobald die Reaction zu Ende war, abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Abtrocknen direct analysirt wurden. Das Ergebnis der Analyse war:

0·1130 *g* Substanz gaben 0·2788 *g* CO_2 und 0·0488 *g* H_2O
0·2174 *g* Substanz gaben 25 cm^3 N bei $B = 741$ $t = 21$
$w = 18 \cdot 495$

		Berechnet		
Gefunden	nach	C_6H_7NO	oder	C_6H_5ON
C = 67·29		C = 66·05		C = 67·29
H = 4·79		H = 6·40		H = 4·67
N = 12·82		N = 12·84		N = 13·08

Somit kommt dem Körper die Formel C_6H_5NO zu. Die Ausbeute an dem Producte ist theoretisch, da z. B. aus 1 *g* Paraamidophenol, etwa 0·85 *g* des Oxydationsproductes gewonnen wurden. Die Reaction ist demnach gemäss der Gleichung

$$C_6H_4(NH_2)(OH) + O = H_2O + C_6H_5NO$$

verlaufen.

Der Körper C_6H_5NO stellt fadenartige, dunkelgrüne rothschimmernde Kryställchen; dieselben lösen sich sehr wenig in Wasser, leichter in Weingeist, gar nicht in Benzol und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 228°, wobei jedoch die Substanz zersetzt wird. Er zeigt ein eigenthümliches und interessantes Verhalten Säuren und Basen gegenüber insoferne, als es von beiden Agentien gelöst wird. Von Säuren wird es mit schön blauer Farbe gelöst, welche Farbe mit Schwefelsäure so intensiv

ist, dass dadurch selbst minimalste Mengen des Körpers erkannt werden können. Alkalische Lösungen des Körpers sind rothviolett und scheiden beim Neutralisiren oder beim Kochen (ammoniakalische) den ursprünglichen Körper unverändert ab. Dieses eigenthümliche Verhalten des Körpers wird wohl ein gewichtiges Moment bei der Aufklärung seiner Natur abgeben. Dieselbe ist noch nicht erschlossen, doch kann mit aller Wahrscheinlichkeit behauptet werden, dass der Körper nicht das gesuchte Chinonimid $C_6H_4 \langle {NH \atop O} \rangle$ ist, da es weder ein Acetylderivat bildet, noch bei der Reduction das Paraamidophenol regenerirt. Im Gegentheile bildet sich dabei ein Leukoproduct, das sehr leicht und fast momentan den Ausgangskörper rückbildet.

Es wäre verfrüht, Ansichten betreffs der Constitution der obig genannten Körper aufzustellen; dies möge meinen weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Nachtrag.

Während der Drucklegung dieser Abhandlung gelangte ich zu einer bequemen und quantitativ genauen Darstellungsmethode des Körpers $C_6H_6N_2$. Dieselbe besteht darin, dass eine ammoniakalisch wässerige Lösung von dem Paraphenylendiaminchlorhydrat mit einer wässerigen Lösung des Ferridcyankaliums langsam versetzt wird. Das Oxydationsproduct scheidet sich nach einiger Zeit in schönen, goldglänzenden Krystallblättchen ab. Die näheren Details behalte ich einer spätern Mittheilung vor.

Zur Oxydation des β-Naphtols

von

Edmund Ehrlich.

(Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

Wie vor einiger Zeit gezeigt wurde,[1] gelingt es bei Beobachtung bestimmter Verhältnisse das β-Naphtol in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat in der Weise zu oxydiren, dass eine Säure von dem gleichen Kohlenstoffgehalte entsteht, welche als o-Zimmtcarbonsäure erkannt wurde. Bei dieser Oxydation des β-Naphtols findet also keine Abspaltung von Kohlenstoffatomen statt, sondern bloss eine Sauerstoffanlagerung unter gleichzeitiger Lösung einer Kohlenstoffbindung und zwar an der Stelle, wo sich die Hydroxylgruppe im Moleküle des β-Naphtols befindet.

Die Reaction verläuft aber nicht glatt. Es bilden sich nicht unerhebliche Mengen eines Farbstoffes von zweifellos complicirter Zusammensetzung und harzartige Körper, wodurch die Ausbeute an o-Zimmtcarbonsäure bedeutend herabgedrückt wird.

Ausserdem konnte ich neben der o-Zimmtcarbonsäure noch einen neuen krystallisirbaren Körper isoliren, welcher den Charakter einer Säure hat. Die geringe Ausbeute (2%) und die zeitraubende Darstellung der neuen Säure erschwerten die Beschaffung grösserer Mengen für die eingehendere Untersuchung wesentlich, so dass ich mich begnügen musste, vorläufig bloss die wichtigsten Charakteristica der Säure und ihrer Derivate festzustellen.

Man verfährt zur Darstellung der Säure zweckmässig in folgender Weise.

[1] E. Ehrlich und R. Benedikt, Monatshefte f. Chemie 1888, S. 527.

Zu einer Auflösung von 100*g* β-Naphtol und 100*g* Kaliumhydroxyd in 3*l* Wasser lässt man eine Lösung von 200*g* Kaliumpermanganat in 4*l* Wasser mittelst eines Hebers unter beständigem Umrühren in dünnem Strahle einfliessen. Es ist zweckmässig durch zeitweiliges Einwerfen von Eisstücken jede Temperaturerhöhung hintanzuhalten. Nach kurzem Stehen der Reactionsflüssigkeit wird das ausgeschiedene Manganhyperoxyd abfiltrirt und das dunkelbraune Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Es scheiden sich rothe Flocken eines Farbstoffes aus, welche sofort abfiltrirt werden. Das gelbgefärbte Filtrat wird mit einem Überschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch die Flüssigkeit milchig getrübt wird. Nach 36stündigem Stehen hat sich am Boden und den Wänden des Gefässes eine braune Harzkruste ausgeschieden, welche auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und durch Liegenlassen an der Luft getrocknet wird. Die über der harzigen Ausscheidung stehende klare Flüssigkeit enthält nicht unbedeutende Mengen von o-Zimmtcarbonsäure, welche durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden können.

Die Gesammtmenge der neuen Säure ist in der Harzausscheidung neben o-Zimmtcarbonsäure enthalten und kann aus derselben nach folgender Methode leicht abgeschieden werden.

Die vollständig trockene braune Masse wird mit ätherhaltigem Alkohol mehrere Male am Rückflusskühler ausgekocht und der Auszug durch Abdestilliren des Alkohols bis auf einen kleinen Rest eingeengt. Aus der so erhaltenen dunkelbraunen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten eine bräunlichweisse krystallinische Masse aus, welche durch Absaugen und Waschen mit wenig Alkohol von der klebrigen Mutterlauge getrennt wird. Kocht man die Krystallmasse mit wenig verdünntem Alkohol aus, so geht vorzüglich o-Zimmtcarbonsäure in Lösung, während die in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche neue Säure als gelbweisser, körniger Rückstand hinterbleibt.

Zur weiteren Reinigung wird die Substanz in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und mit dem zweifachen Volumen heissen Wassers versetzt. Es scheiden sich bald fast weisse, kleine aber schön ausgebildete Täfelchen der Säure aus, während kleine Mengen noch beigemengter o-Zimmtcarbonsäure

in der Lösung bleiben. Um aber jede Spur der letzteren zu entfernen, ist meist ein nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol nothwendig. Die Schwierigkeit der absoluten Trennung beider Säuren ist auch die Ursache, dass in der eingangs erwähnten Arbeit der Schmelzpunkt der *o*-Zimmtcarbonsäure selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren gegen die von Gabriel und Michael[1] angegebenen Zahlen immer zu hoch gefunden wurde, da der *o*-Zimmtcarbonsäure noch immer eine Spur der damals noch unbekannten, weit höher schmelzenden Säure anhaftete.

Da die so gewonnene Substanz sich in Alkalien noch immer mit gelber Farbe löste, also noch färbende Substanzen enthielt, wurde sie zur Herstellung eines tadellos reinen Präparates für die Zwecke der Analyse in das Baryumsalz übergeführt, dieses einigemale umkrystallisirt und aus dem reinen Salze die Säure wieder abgeschieden.

Die Analyse der bei 100° bis zu constantem Gewichte getrockneten Substanz lieferte die in folgendem angeführten Zahlen, wobei sich die unter I und II angeführten Werthe auf durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Substanz verschiedener Darstellung beziehen, die unter III und IV angegebenen Resultate aber mit vollkommen reinen Präparaten erhalten wurden, welche aus dem viermal umkrystallisirten Baryumsalz durch Lösen desselben in heissem Wasser, Ausfällen der Säure mit Salzsäure und Umkrystallisiren der Fällung aus verdünntem Alkohol dargestellt wurden.

	Gefunden				Berechnet für $C_{20}H_{12}O_4$
	I	II	III	IV	
C....	75·58	75·72	75·61	75·86	75·95
H....	4·24	4·05	3·84	3·81	3·80
O....	—	—	—	—	20·25

Die Säure bildet harte, farblose, schön ausgebildete Täfelchen von rhombischer Begrenzung und hohem Lichtbrechungsvermögen. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich schwer in Alkohol, noch schwerer in Eisessig und Äther, sehr wenig in Benzol, Chloroform und Petroleumäther. Sie schmilzt in reinem

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft X. 2200.

Zustande bei 281° C, bei höheren Temperaturen bildet sie ein Sublimat und zersetzt sich unter Verkohlung und Entwicklung zimmtsäureartig riechender Dämpfe. Ein Acetylproduct oder eine Verbindung mit Phenylhydrazin konnte ich nicht erhalten.

Das durch Auflösen der Säure in Ammoniak erhaltene Ammoniumsalz ist sehr unbeständig. Schon beim Stehen der Lösung an der Luft, rascher beim Eindampfen oder über Schwefelsäure entweicht das Ammoniak vollständig, während die freie Säure sich ausscheidet.

Die Säure verhält sich, wie in Folgendem gezeigt werden soll, wie eine zweibasische; es scheinen jedoch die beiden durch Metall vertretbaren Wasserstoffatome sehr verschiedenen chemischen Werth zu besitzen, wenigstens bilden sich mit Leichtigkeit nur Salze, welche ein Atom Metall enthalten.

Das Baryumsalz, $(C_{20}H_{11}O_4)_2\,Ba+7H_2O$, krystallisirt in schönen, farblosen Blättchen; es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem ziemlich leicht löslich. Man erhält es durch Versetzen einer heissen ammoniakalischen Lösung der Säure mit Baryumacetat; beim Erkalten krystallisirt das Salz aus und wird aus siedendem Wasser neuerdings umkrystallisirt.

Die Analyse des bei 105° bis zu constantem Gewicht getrockneten Salzes führte zu folgenden Zahlen. (Mit I und II sind Präparate verschiedener Darstellung und Reinheit, mit III ist das viermal umkrystallisirte Salz bezeichnet.)

	Gefunden			Berechnet für $(C_{20}H_{11}O_4)_2Ba+7H_2O$
	I	II	III	
Ba	15·04	15·13	15·21	15·35
H_2O	13·94	13·66	14·04	14·11

	Auf wasserfreie Substanz bezogen:			Berechnet für $(C_{20}H_{11}O_4)_2Ba$
Ba	17·48	17·58	17·69	17·86

Ähnlich schön krystallisirend sind das Calcium- und Strontiumsalz.

Das Silbersalz, $C_{20}H_{11}O_4Ag$, eine weisse, amorphe Masse, wird zweckmässig aus dem Baryumsalz dargestellt. Die kalt-

gesättigte Lösung desselben wird mit neutralem Ammoniumsulfat zersetzt, das herausfallende Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat mit Silbernitrat gefällt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{11}O_4)$ Ag
Ag	25·07	25·53

Monoäthyläther. Die Säure wird mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd und sehr wenig Wasser in Lösung gebracht, die Lösung mit Alkohol vermischt und mit einem Überschuss von Jodäthyl einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man giesst sodann von etwa ausgeschiedenem Jodkalium ab, entfernt den Alkohol und das unzersetzte Jodäthyl durch Abdestilliren bis auf einen kleinen Rest und giesst die concentrirte Flüssigkeit in Wasser. Die sich ausscheidenden, bräunlichen Klumpen werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die trockene Masse wird hierauf mit Chloroform übergossen, wobei schon in der Kälte der grösste Theil in Lösung geht, während unveränderte Säure zurückbleibt und abfiltrirt wird. Das gelbgefärbte Filtrat versetzt man mit wenig Alkohol und lässt an einem warmen Orte langsam verdunsten. Unterlässt man den Alkoholzusatz, so erhält man immer unreine Krystalle, denen ein klebriges Harz hartnäckig anhaftet. Die aus der Flüssigkeit sich ausscheidenden grossen, farblosen Krystalle werden abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen.

Die bei 100° getrocknete Substanz wurde mit folgenden Resultaten analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{11}(C_2H_5)O_4$
C	76·34	76·74
H	4·66	4·64

Der Monoäthyläther krystallisirt in harten, farblosen Krystallen, ist in Chloroform sehr leicht, weniger in Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 123—124°.

Zur Bestimmung der Basicität der Säure wurde die Köttstorfer'sche Zahl[1] ermittelt, das ist die Anzahl von Milligrammen Kalihydrat, welche 1 *g* der Substanz zur Sättigung verbraucht. Die Säure wurde mit einem Überschuss alkoholischer Kalilauge von bekanntem Gehalt 15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und der Überschuss des von der Säure nicht gebundenen Kalihydrats mit titrirter Salzsäure zurückgemessen; als Indicator diente Phenolphtaleïn.

Es ergab sich als Mittel mehrerer Versuche, dass die Säure 344·3 *mg* Kalihydrat zur Sättigung verbraucht hatte; die Rechnung führt bei der Annahme, dass ein Molekül der Säure zwei Moleküle Kalihydrat absättige, zur Zahl 355·1.

Aus der bei diesem Versuch erhaltenen neutralen Lösung des Kalisalzes wurde die Säure unverändert abgeschieden.

Reduction mit Natriumamalgam.

Unter der Einwirkung nascirenden Wasserstoffes nimmt die Säure leicht zwei Atome desselben auf und geht in eine Hydrosäure über.

2 *g* der Säure werden in einem Kolben in 400 cm^3 Wasser vertheilt und mit circa 100 *g* zwei bis dreiprocentigem Natriumamalgam einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Man giesst nach der Beendigung der Reaction vom Quecksilber ab und versetzt die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction. Es fällt ein voluminöser, sich leicht ballender Niederschlag heraus, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Die durch Liegen an der Luft getrocknete Substanz löst sich in kaltem Chloroform fast vollständig auf; etwa unveränderte Säure bleibt dabei ungelöst und kann abfiltrirt werden. Da sich aus der Chloroformlösung die Hydrosäure schlecht abscheidet und mit dem letzten Rest des Chloroforms einen dicken, schwer krystallisirenden Syrup bildet, ist es zweckmässig etwas Alkohol hinzuzufügen, wodurch man bei langsamem Verdunsten der Lösung schön ausgebildete, dicke Tafeln der neuen Hydrosäure erhält. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Säure vollständig rein.

---

[1] Zeitschrift f. analyt. Ch. 18, 199.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz verschiedener Darstellung lieferte folgende Zahlen.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{14}O_4$
C....	75·21	75·42	75·47
H....	4·40	4·39	4·40
O....	—	—	20·13

Die Hydrosäure bildet farblose Krystalle oder weisse krystallinische Krusten, löst sich reichlich in Chloroform, etwas weniger leicht in Alkohol, schwer in Benzol. In Acetylchlorid löst sie sich leicht auf, bleibt aber, selbst längere Zeit damit gekocht, unverändert, enthält also keine freien Hydroxylgruppen.

Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 223—224°. Erhitzt man höher, so beginnt die geschmolzene Säure bei ungefähr 265° plötzlich ohne sichtbare, tiefergehende Zersetzung ausser einer Gelbfärbung reichlich Gasblasen zu entwickeln.

Man kann sich leicht überzeugen, dass das entweichende Gas Kohlensäure ist. Man bringt die Hydrosäure zu dem Ende in ein zur Kugel aufgeblasenes Glasröhrchen, zieht dasselbe zu einer langen, rechtwinkelig gebogenen Capillare aus, welche man unter Barytwasser münden lässt. Erhitzt man die Säure, so beginnt über 265° eine Gasentwicklung, und bald bewirken die durch das Barytwasser streichenden Bläschen einen reichlichen Niederschlag, welcher in Salzsäure unter Aufbrausen löslich ist.

Titrirt man die Säure in weingeistiger Lösung mit Kalilauge bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, so tritt die erste deutliche Rothfärbung dann ein, wenn fast genau auf ein Molekül der Säure ein Molekül Kalihydrat verbraucht worden ist.

Es würde 1*g* der Säure zur Sättigung mit der einfachen molekularen Menge Alkali 176·42*mg* Kalihydrat verlangen, während 179·80*mg* gefunden wurden.

Die Rothfärbung der Flüssigkeit verschwindet jedoch allmälig, selbst nach neuerlichem Zusatz von Kalilauge. Es wird also noch Alkali verbraucht.

Die Bestimmung der Köttstorfer'schen Zahl in der früher angegebenen Weise zeigte, dass 1*g* Hydrosäure 353·19*mg* Kalihydrat zur vollständigen Absättigung erfordern, d. i. fast

genau die auf 1 *g* Substanz bezogene zweifache molekulare Menge Kalihydrat, welche zu 352·84 *mg* berechnet wurde. Aus der bei dem Versuch erhaltenen neutralen Lösung des Kalisalzes konnte die Hydrosäure unverändert abgeschieden werden.

Die Hydrosäure ist also ähnlich der früher beschriebenen Säure zweibasisch, und zwar enthält sie eine Carboxylgruppe offenbar in einer labilen Stellung, was schon aus der Leichtigkeit, Kohlensäure abzuspalten, hervorgeht.

Henriquez[1] erwähnt einer Säure $C_{20}H_{14}O_8$, die er als Nebenproduct in geringer Menge bei der Oxydation des α-Naphtols mit Kaliumpermanganat erhält. Es ist leicht möglich, dass diese Säure mit der oben beschriebenen Hydrosäure in näherer Beziehung steht, was durch die beiden Säuren gemeinsame Kohlensäureabspaltung bei ungefähr gleichen Temperaturen noch wahrscheinlicher wird.

Von den Salzen der Hydrosäure wurde blos das Baryumsalz, $(C_{20}H_{12}O_4)\,Ba + 2H_2O$, untersucht, da die meisten anderen Salze schwer von constantem Metallgehalt herzustellen sind.

Man versetzt die stark ammoniakalische Lösung der Säure mit essigsaurem Baryt und lässt die Flüssigkeit unter einer Glocke über Schwefelsäure stehen. In dem Maasse als Ammoniak aus der Flüssigkeit entweicht, beginnt an den Wänden die Krystallisation des Baryumsalzes in sehr harten, kleinen Wärzchen, welche in Wasser fast unlöslich sind.

Das Baryumsalz wurde mit folgenden Resultaten analysirt.

Bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet, giebt es sein Krystallwasser nicht vollständig ab, sondern hält fast ein Molekül desselben zurück.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{12}BaO_4+2H_2O$
Ba	27·64	28·02
H_2O	4·69	7·36.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft XXI, S. 1614.

VIII. SITZUNG VOM 21. MÄRZ 1889.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. E. Ritter v. Brücke übersendet eine Abhandlung für die Sitzungsberichte, betitelt: Van Deen's Blutprobe und Vitali's Eiterprobe.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Herrn Konrad Zindler in Graz: „Zur Theorie der Netze und Configurationen."

Der Vorsitzende, Herr Prof. J. Stefan, überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über einige Probleme der Theorie der Wärmeleitung."

Das c. M. Herr Prof. Siegm. Exner in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Durch Licht bedingte Verschiebung des Pigmentes im Insectenauge und deren physiologische Bedeutung."

Herr Dr. J. Herzig überreicht eine von Dr. S. Zeisel und ihm verfasste Abhandlung unter dem Titel: „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. (III. Mittheilung). Das Verhalten der Di- und Trioxybenzole gegen Jodäthyl und Kali."

Herr Dr. Guido Goldschmiedt überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Hugo Strache im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit: „Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

v. Kuffner'sche Sternwarte in Wien (Ottakring). Publicationen. I. Bd. (Mit 12 Tafeln.) Herausgegeben von dem Leiter dieser Sternwarte Norbert Herz. Wien, 1889 4°.

Malvoz, M. Ernst, Sur le Mécanisme du Passage des Bactéries de la Mère au Foetus. Bruxelles, 1887; 8°.

Meunier, M. Alph., Le Nucléole des Spirogyra. Lierre, 1887; 8°.

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien.

Vor Kurzem ist in Wien eine Schrift von Ludwig Grossmann im Selbstverlage des Verfassers erschienen, betitelt: Anhang zum theoretischen Theile des Werkes: „Die Mathematik im Dienste der Nationalöconomie. Allgemeine Integration der linearen Differentialgleichungen höherer Ordnung, eine neue wissenschaftliche Errungenschaft auf dem Gebiete der reinen Mathematik". Das Titelblatt dieser Druckschrift enthält die Bemerkung: „Priorität gewahrt durch die kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien."

Herr Ludwig Grossmann hat allerdings unter dem 24. Jänner d. J. ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität bei der kaiserl. Akademie eingereicht, und zwar mit der Aufschrift: „Allgemeine Integration der linearen Differentialgleichungen höherer Ordnung." Um jedoch einer irrthümlichen Auffassung zu begegnen, sieht man sich veranlasst, den folgenden Sachverhalt bekannt zu geben.

Die mathem.-naturw. Classe der kais. Akademie nimmt seit Jahren auf Grund einer Bestimmung ihrer Geschäftsordnung versiegelte Briefe zum Zwecke der Wahrung der Priorität über Ersuchen jedes Einsenders in Verwahrung, aber der Inhalt ist ihr nur durch ein Schlagwort auf der Aussenseite des versiegelten Briefes bekannt. Die Classe ist daher selbstverständlich ganz ausser Stande, über den Werth oder Unwerth der einzelnen übersendeten Schriftstücke zu urtheilen.

Wien, am 16. März 1889.

Die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften:

J. Stefan,
Vicepräsident
der kaiserl. Akademie der Wissenschaften
als Vorsitzender.

E. Suess,
Secretär.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

von

J. Herzig und **S. Zeisel.**

III. Mittheilung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. März 1889.)

Das Verhalten der Di- und Trioxybenzole gegen Jodäthyl und Kali.

Wir haben vor Kurzem gezeigt[1], dass alkalische Lösungen des Phloroglucins dieses in seiner secundären, beziehungsweise bisecundären Form enthalten und dementsprechend bei Einwirkung von Alkyljodiden nicht Äther des Trihydroxylbenzols, sondern hexalkylirtes Triketohexamethylen neben alkylirten bisecundären Phloroglucinen und deren Äthern entstehen lassen.

Es lag uns nun ob, zu untersuchen, ob sich nicht auch bei anderen Phenolen unter gleichen Umständen eine analoge Umlagerung vollzieht. Ein positives Ergebniss war von vornherein indess nur bei solchen mehrwerthigen Phenolen zu erwarten, in deren Umlagerungsproducten eine zwischen zwei Carbonylen in der Orthostellung befindliche Gruppe CH_2 oder CHX entstehen kann. Denn nur in solchen Gruppen können für Wasserstoffatome leicht Alkoholradicale substituirt werden, welche, schwerer beweglich als jene, einmal eingetreten, ganz oder theilweise verhindern, dass die gebildete ketonartige Verbindung in eine von der ursprünglichen Phenolform abstammende zurückgeht. Dieser

---

[1] Monatsh. f. Chemie. IX. 217 und IX. 882, siehe auch Margulies Monatsh. f. Chemie. IX. 1045. Die Arbeit von Margulies [1]
Revision bedürftig erwiesen. Er wird in kurzer Zeit selbst
Beobachtungen berichten.

Bedingung entsprechen Phenole, welche mindestens zwei in der Metastellung befindliche Hydroxyle enthalten.

Die Erfahrung hat diese Voraussicht bestätigt, wenigstens so weit sie sich bloss auf metahydroxylirte Benzole bezieht.

Wir weisen in dieser Abhandlung nach, dass neben den eigentlichen Phenoläthern aus Resorcin-, Diresorcin-, Oxyhydrochinon- und Pyrogallolkalium durch Jodäthyl Gemenge gebildet werden, welche, obwohl in Kali unlöslich, daher frei von bloss partiell ätherificirten Phenolen, dennoch einen beträchtlich geringeren Äthoxylgehalt aufweisen, als die entsprechenden Di-, beziehungsweise Triäthyläther. Überdies hat die Elementaranalyse gezeigt, dass auch der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt sich oft nicht unbedeutend über die von den Phenoläthern verlangten Werthe erhebt.

Wir haben uns, die Isolirung der einzelnen neben einander entstandenen Verbindungen einer späteren, hoffentlich nicht zu fernen Zeit vorbehaltend, vorläufig mit der Analyse der rohen Gemische begnügt, da sie ja in ihren Ergebnissen vollkommen ausreicht, die Frage in der allgemeinen Form, wie wir sie oben angedeutet, zu entscheiden.

Die erhaltenen analytischen Werthe lassen sich nur deuten, wenn man annimmt, dass in den aufgezählten Fällen Äthylgruppen nicht bloss an die Stelle von Hydroxylwasserstoff, sondern auch für Wasserstoff eingetreten sind, der unmittelbar an Kohlenstoff gebunden war. Dieser Schluss setzt aber nothwendig voraus, dass durch Wasserstoffwanderung aus den ursprünglichen Phenolen ketonartige Verbindungen entstanden sind, die reactive Methylengruppen, also den Atomcomplex $—CO—CH_2—CO—$[1] enthalten.

So könnten — um unsere Vorstellungen an einem speciellen Beispiele zu veranschaulichen — aus *m*-Dihydroxybenzol[2] die

---

[1] Im umgelagerten Pyrogallol wäre der Complex —CO—CHOH—CO— anzunehmen.

[2] Wir möchten hier bemerken, dass wir bereits ein Tetraäthylresorcin, welches ein Äthoxyl enthält, in Händen haben, sowie eine Verbindung, deren Kohlen- und Wasserstoffgehalt gut, deren Äthoxylgehalt annähernd für Triäthylresorcin mit zwei Äthoxylgruppen stimmte. Die Untersuchung dieser Verbindungen ist indess noch nicht abgeschlossen.

Metallverbindungen des secundären Resorcins und aus diesen äthylirte Abkömmlinge, die der secundären oder secundär-tertiären Form angehören, entstehen, Verbindungen, für welche Formeln, wie die folgenden, in Anspruch genommen werden müssten:

CH, HC, CO, H_2C, C(Ae)(H), CO — CH, HC, CO, HC, C(Ae)(H), COH — CH, HC, CO, HC, C(Ae)(H), COAe

CH, HC, CO, H_2C, C(Ae)(Ae), CO u. s. w.

Mit Vorstellungen ähnlicher Art kann man mutatis mutandis an die Deutung des Verhaltens der anderen mehrwerthigen Phenole bei der Alkylirung in alkalischer Lösung herantreten.

Von Metadioxybenzolen, welche noch eine dritte von Hydroxyl verschiedene substituirende Atomgruppe enthalten, haben wir bisher bloss die *mm*-Dioxybenzoësäure in den Kreis unserer Untersuchungen einbezogen. Hier machten wir aber die Erfahrung, dass die Gegenwart des Carboxyls die mehrerwähnte Umlagerung unter den von uns eingehaltenen Bedingungen völlig zu verhindern scheint.

Der Vollständigkeit halber, und um die Grenzen der von uns aufgefundenen Regelmässigkeit festzustellen, haben wir auch den Verlauf der Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf die alkalischen Lösungen von Hydrochinon und Brenzkatechin studirt. Hier erhielten wir trotz grossen Überschusses des Jodids und Kaliumhydroxyds ausschliesslich und in fast theoretischer Ausbeute die Diäthyläther, welche bereits in rohem Zustande den für diese Verbindungen berechneten Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Äthoxylgehalt zeigten.[1]

[1] Diese Versuche haben uns nebenher Anlass geboten, ältere Beobachtungen Anderer über Hydrochinon- und Brenzcatechindiäthyläther zu berichtigen.

Dieses Verhalten lässt eine doppelte Deutung zu. Entweder ist intramolekulare Wasserstoffwanderung bei Brenzcatechin und Hydrochinon überhaupt unter den von uns eingehaltenen Bedingungen unmöglich, oder die schliessliche vollständige Überführung dieser Phenole in ihre Diäthyläther erfolgt, weil diese Reaction unter den Versuchsbedingungen nicht umkehrbar ist, während die auf Wasserstoffwanderung beruhende Umlagerung nach beiden Richtungen erfolgen kann.

Wird bei Metaphenolen die Umkehr der Umlagerung aus der Keton- in die Phenolform ganz oder theilweise unmöglich gemacht durch die Anlagerung von Alkylen an Kohlenstoff, so fällt dieser die Labilität der secundären Form störende Umstand bei Ortho- und Paradioxybenzol weg, weil die hier auftretenden Methylengruppen vermöge der grösseren Entfernung von einer der beiden Carbonylgruppen nicht in derselben Weise reactiv sein können, wie die in unmittelbarer Nachbarschaft zweier CO-Reste befindlichen.

Resorcin.

20 *g* reinen Resorcins wurden in Alkohol gelöst, alkoholische Kalilauge, welche 40 *g* Kaliumhydroxyd enthielt, hinzugefügt und in die am Rückflusskühler kochende Flüssigkeit 112 *g* Jodäthyl zutropfen gelassen. Die weitere Verarbeitung und Isolirung des in Kali unlöslichen öligen Reactionsproductes (*A*) geschah in ganz derselben Weise, wie wir sie bei der Äthylirung von Phloroglucin beschrieben haben.

Der in Kali lösliche Theil wurde abermals mit der oben angegebenen Menge Jodäthyl und Kali behandelt und so nach entsprechender Verarbeitung ein zweiter Antheil indifferenten Öles erhalten (*B*). Die geringe Menge nach der zweiten Äthylirung entstandener, in Kali löslicher Körper wurde nicht weiter berücksichtigt.

(*A*) betrug 11 *g*, (*B*) 16·8 *g*.

Für die Elementaranalyse und Äthoxylbestimmung wurde (*B*) bei 100° im Vacuum getrocknet.

1. 0·211 *g* Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5625 *g* CO_2 und 0·1664 *g* H_2O.

II 0·1779 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·3918 *g* AgJ.

III 0·2066 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·4558 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$
	I	II	III	
C	72·70	—	—	72·29
H	8·76	—	—	8·43
OC_2H_5	—	42·16	42·25	54·22

(*A*) wurde bloss der Äthoxylbestimmung unterworfen und zu diesem Zwecke gleichfalls bei 100° C. im Vacuum getrocknet.

0·2609 *g* Substanz lieferten 0·6942 *g* AgJ.

In 100 Theilen gefunden:

OC_2H_5 .... 50·94

(*A*) stand daher dem Resorcindiäthyläther in der Zusammensetzung viel näher als (*B*), enthielt jedoch eine noch immer merkliche Menge von äthoxylärmerer Substanz.

Diresorcin.

Das Mengenverhältniss des Diresorcins, Jodäthyls und Kaliumhydroxyds, sowie die Art der Verarbeitung wichen in nichts von dem bei der Äthylirung des Phloroglucins Gesagtem ab. Die aus 20 *g* Diresorcin erhaltene gesammte Menge des in Kali unlöslichen, anfangs öligen, nach einiger Zeit theilweise krystallisirenden Productes betrug 26·5 *g*. Die von dem zähen Öle getrennten, aus heissem Alkohol umkrystallisirten Krystalle wogen 4·5 *g* Sie schmolzen bei 108—110° C. Durch diesen Schmelzpunkt, sowie durch ihre sehr geringe Löslichkeit in kaltem Alkohol und endlich ihre Zusammensetzung gab sich diese Substanz als der bereits von Pukall[1] dargestellte Diresorcinäthyläther zu erkennen.

0·3011 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·8025 *g* CO_2 und 0·2165 *g* H_2O.

[1] Ber. d. d. ch. G. XX. 1143.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(OC_2H_5)_4$
C.....	72·68	72·72
H.....	7·98	7·88

Der von dem Diresorcinäthyläther getrennte ölige Antheil der Reactionsproducte schied auch bei Winterkälte keine feste Substanz mehr ab.

Für die Analyse wurde das Öl bei 100° C. im Vacuum getrocknet.

I 0·3626 *g* Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·9800 *g* CO_2 und 0·2674 *g* H_2O.

II 0·1824 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·3962 *g* AgJ.

III 0·4074 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·8893 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_6(OC_2H_5)_4$
	I	II	III	
C........	73·70	—	—	72·72
H........	8·19	—	—	7·88
OC_2H_5....	—	41·54	41·78	54·54

Oxyhydrochinon.

Bezüglich der Darstellung des in Kali unlöslichen Äthylirungsproductes gilt vollständig das beim Phloroglucin Gesagte. Doch wurde die Äthylirung in einer Wasserstoffatmosphäre vollzogen. In Beginn der Reaction trat vorübergehende Violettfärbung auf.

Das Oxyhydrochinon verdanken wir der Güte des Herrn Professor v. Barth, dem wir an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank aussprechen. Es war aus Hydrochinon durch Schmelzen mit Natron dargestellt und im Laufe der Zeit, welche seit der Darstellung verflossen war, stark nachgedunkelt. Im Übrigen wurde es uns als ziemlich rein bezeichnet.

Das durch Äthylirung von 20 *g* Oxyhydrochinon gewonnene in Lauge unlösliche Product betrug 19·2 *g*. Wir erhielten es in Form eines braunen, eigenthümlich aromatisch riechenden, öligen Liquidums. Es zeigte keine Neigung zum Krystallisiren, auch

VIII. SITZUNG VOM 21. MÄRZ 1889.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. E. Ritter v. Brücke übersendet eine Abhandlung für die Sitzungsberichte, betitelt: Van Deen's Blutprobe und Vitali's Eiterprobe.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Herrn Konrad Zindler in Graz: „Zur Theorie der Netze und Configurationen."

Der Vorsitzende, Herr Prof. J. Stefan, überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über einige Probleme der Theorie der Wärmeleitung."

Das c. M. Herr Prof. Siegm. Exner in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Durch Licht bedingte Verschiebung des Pigmentes im Insectenauge und deren physiologische Bedeutung."

Herr Dr. J. Herzig überreicht eine von Dr. S. Zeisel und ihm verfasste Abhandlung unter dem Titel: „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. (III. Mittheilung). Das Verhalten der Di- und Trioxybenzole gegen Jodäthyl und Kali."

Herr Dr. Guido Goldschmiedt überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Hugo Strache im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit: „Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

v. Kuffner'sche Sternwarte in Wien (Ottakring). Publ[i]cationen. I. Bd. (Mit 12 Tafeln.) Herausgegeben von de[m] Leiter dieser Sternwarte Norbert Herz. Wien, 1889 4[°].

Malvoz, M. Ernst, Sur le Mécanisme du Passage des Bactéri[es] de la Mère au Foetus. Bruxelles, 1887; 8°.

Meunier, M. Alph., Le Nucléole des Spirogyra. Lierre, 1887;

Vor Kurzem ist in Wien eine Schrift von Ludwig Grossmann im Selbstverlage des Verfassers erschienen, betitelt: Anhang zum theoretischen Theile des Werkes: „Die Mathematik im Dienste der Nationalöconomie. Allgemeine Integration der linearen Differentialgleichungen höherer Ordnung, eine neue wissenschaftliche Errungenschaft auf dem Gebiete der reinen Mathematik". Das Titelblatt dieser Druckschrift enthält die Bemerkung: „Priorität gewahrt durch die kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien."

Herr Ludwig Grossmann hat allerdings unter dem 24. Jänner d. J. ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität bei der kaiserl. Akademie eingereicht, und zwar mit der Aufschrift: „Allgemeine Integration der linearen Differentialgleichungen höherer Ordnung." Um jedoch einer irrthümlichen Auffassung zu begegnen, sieht man sich veranlasst, den folgenden Sachverhalt bekannt zu geben.

Die mathem.-naturw. Classe der kais. Akademie nimmt seit Jahren auf Grund einer Bestimmung ihrer Geschäftsordnung versiegelte Briefe zum Zwecke der Wahrung der Priorität über Ersuchen jedes Einsenders in Verwahrung, aber der Inhalt ist ihr nur durch ein Schlagwort auf der Aussenseite des versiegelten Briefes bekannt. Die Classe ist daher selbstverständlich ganz ausser Stande, über den Werth oder Unwerth der einzelnen übersendeten Schriftstücke zu urtheilen.

Wien, am 16. März 1889.

Die mathematisch-naturwissenschaftliche Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften:

J. Stefan,
Vicepräsident
der kaiserl. Akademie der Wissenschaften
als Vorsitzender.

E. Suess,
Secretär.

Vielleicht kommen wir noch darauf zurück. Er enthielt 69·5% C, 9·26% H und 39·06% OC_2H_5.

Die Diäthoxylbenzoësäure ergab folgende Werthe:

I 0·3241 g über Schwefelsäure im Vacuum getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·7487 g CO_2 und 0·2020 g H_2O.

II 0·2680 g über Schwefelsäure im Vacuum getrockneter Substanz ergaben bei der Äthoxylbestimmung 0·6089 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_5)_2COOH$
C......	63·00	—	62·85
H......	6·92	—	6·67
OC_2H_5..	—	43·15	42·85

Brenzcatechin.

15 g reinen Brenzcatechins lieferten in derselben Weise wie das Resorcin — jedoch in Wasserstoffatmosphäre — äthylirt und ebenso weiter verarbeitet, 20·7 g eines in Kali unlöslichen Öles, welches nach längerem Stehen fast vollkommen erstarrte. Es besass schon ohne jede Reinigung, bloss im Vacuum bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung des Brenzcatechindiäthyläthers.

0·1168 g Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·3277 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$
OC_2H_5....	53·62	54·21

Der Schmelzpunkt der erstarrten und scharf abgepressten Verbindung lag bei 43—45° C. und änderte sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nicht.

Nach dreimaligem Umkrystallisiren wurde die Substanz wieder der Analyse unterworfen.

I 0·3118 g im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferte mit Bleichromat verbrannt 0·8273 g CO_2 und 0·2368 g H_2O.

II 0·1836 g ebenso getrockneter Substanz ergab bei der Äthoxylbestimmung 0·5167 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$
C......	72·36	—	72·29
H	8·44	—	8·43
OC_2H_5..	—	53·88	54·21

Es war demnach aus Brenzcatechin fast ausschliesslich — 92% der theoretischen Menge — der zugehörige Diäthyläther entstanden.

Wir möchten hier bemerken, dass Brenzcatechindiäthyläther von Koelle,[1] der es durch Destillation von diäthylprotocatechusaurem Calcium mit Kalk dargestellt hat, als flüssig beschrieben worden ist.

Hydrochinon.

30 *g* reinen Hydrochinons wurden zweimal nacheinander mit einem Überschusse von KOH und C_2H_5J in alkoholischer Lösung bis zum Eintritt neutraler Reaction erhitzt. Für je ein Molekül Hydrochinon wurden so zweimal je drei Moleküle Kaliumhydroxyd und die dem letzteren äquivalente Menge Jodäthyl in Anwendung gebracht. Vorübergehend war intensive Grünfärbung wahrnehmbar. Nach Beendigung der Einwirkung war die über dem ausgeschiedenen Jodkalium stehende Flüssigkeit weingelb gefärbt. Nachdem Ätzkali bis zur stark alkalischen Reaction zugefügt worden war, wurde der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Dabei schied sich eine reichliche Menge einer krystallisirten Substanz aus, welche mit Äther ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb die Verbindung in Form kaum gefärbter fettiger Krystallblättchen, die bei 70—72° schmolzen und ihren Schmelzpunkt trotz dreimaligen Umkrystallisirens aus verdünntem Alkohol nicht änderten.

Die Substanz besass die Zusammensetzung des reinen Hydrochinondiäthyäthers

I 0·3806 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferte mit Bleichromat verbrannt 1·0078 *g* CO_2 und 0·2867 *g* H_2O.

---

[1] Ann. Ch. Ph. **159**, 245.

II 0·2287 *g* ebenso getrockneter Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·6452 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$
C......	72·21	—	72·29
H......	8·37	—	8·43
OC_2H_5..	—	54·02	54·21

Über diesen Äther liegen Angaben von Rakowsky[1] vor, der, wie wir, mit alkoholischer Ätzkalilösung arbeitete, und von Nietzki,[2] der sich statt dessen einer alkoholischen Natriumäthylatlösung bediente. Trotz dieser anscheinend unwesentlichen Modificationen in der Darstellung, weichen die Angaben beider Autoren bezüglich des Schmelzpunktes des Hydrochinondiäthyläthers stark von einander ab. Er liegt nach Rakowsky bei 70—72° C., nach Nietzki bei 124° C.

Wir haben uns, um diesen Widerspruch aufzuklären, bemüssigt gesehen, die Verbindung genau nach Nietzki darzustellen. Wir erhielten aber auch dann ein Product vom Schmelzpunkte 70—72° und derselben Zusammensetzung wie wir sie bei dem mit Hilfe von Kali dargestellten vorgefunden hatten.

I 0·3308 *g* der nach Nietzki dargestellten Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·8793 *g* CO_2 und 0·2487 *g* H_2O.

II 0·2874 *g* derselben Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·8047 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$
C......	72·49	—	72·29
H......	8·35	—	8·43
OC_2H_5..	—	53·62	54·21

Der von Nietzki angegebene Schmelzpunkt muss daher als unrichtig bezeichnet werden.

Wie das Brenzcatechin, liefert demnach auch das Hydrochinon bei Behandlung selbst mit einem grossen Überschusse an Jodäthyl und Kali fast ausschliesslich seinen Diäthyläther. Wir haben aus 30 *g* Hydrochinon 42·5 *g* Hydrochinondiäthyläther erhalten, das sind 94% der berechneten Menge.

Wir beabsichtigen in ähnlicher Weise, wie hier, noch zahlreiche andere reine Phenole und Phenole gemischten Charakters zu untersuchen und gleichzeitig das eingehendere Studium einzelner dieser eigenthümlichen Alkylirungsprocesse zu betreiben in ähnlicher Art, wie wir dies beim Phloroglucin gethan haben und noch thun.

Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins

von

Dr. G. Goldschmiedt u. Dr. H. Strache.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

Vor etwa zwei Jahren hat Bernthsen[1] gezeigt, dass der Chinolinsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid Wasser entzogen wird, und sich das Anhydrid der genannten Säure bilde; die Analogie zwischen Chinolinsäure und Phtalsäure geht aber nach genanntem Forscher noch weiter, indem es ihm gelang, aus Chinolinsäureanhydrid und Resorcin, durch Erhitzen, eine dem Fluoresceïn entsprechende Substanz darzustellen, die er „Fluorazein" [2] nannte. Bei Einwirkung von Benzol auf Chinolinsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht eine, der aus Phtalsäureanhydrid unter gleichen Verhältnissen entstehenden *o*-Benzoylbenzoesäure, analog constituirte β-Benzoylpicolinsäure.

Wir haben nun mit der von dem Einen von uns entdeckten Papaverinsäure, welche als Derivat der Cinchomeronsäure anzusehen ist, und mit letzerer selbst, sowie mit Chinolinsäure eine Reihe von Versuchen ausgeführt, welche zeigen, dass auch bei diesen Dicarbonsäuren mit benachbarten Carboxylen, das Verhalten ein durchaus ähnliches ist, wie bei der Phtalsäure.

Wir erlauben uns die Resultate unserer Arbeit, die noch nicht abgeschlossen ist, vorläufig mitzutheilen, weil dieselbe uns noch längere Zeit beschäftigen wird und auch noch auf andere

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 20. S. 1208.

[2] Diese Substanz entsteht, wie ich schon vor längerer Zeit gefunden hatte, auch durch Erhitzen der Chinolinsäure selbst mit Resorcin. Ich habe deren weitere Untersuchung aufgegeben, weil inzwischen Bernthsen'-Publication erschien. G.

Säuren ausgedehnt werden soll. Wir haben hier zunächst in Aussicht genommen: die Acridinsäure und stickstoffhältige Säuren, welche der Diphensäure analog zusammengesetzt sind, wie die *m*-Dipyridyldicarbonsäure und die α- und β-Phenylpyridindicarbonsäure.

Wir beginnen mit der Beschreibung der mit Cinchomeronsäure ausgeführten Versuche:

Cinchomeronsäureanhydrid.

Cinchomeronsäure löst sich in siedendem Essigsäureanhydrid unter Dunkelfärbung auf. Im Vacuum scheidet sich das Anhydrid in grossen sechsseitigen Tafeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt werden. Schmelzpunkt 76—77°. Die Substanz sublimirt unzersetzt.

Die Analyse[1] führt zur Formel

N

—CO

CO—O

Cinchomeronsäuremonoäthylester.

Entsteht bei Behandlung des Anhydrids mit absolutem Alkohol. Aus Benzol wird er in tafelförmigen bei 131—33° schmelzenden Krystallen erhalten. Die Analyse stimmte mit den aus der Formel $C_5H_3N\left\langle\begin{array}{l}COOH\\COOC_2H_5\end{array}\right.$ berechneten Zahlen überein. Der in Wasser lösliche, bisher nicht bekannte Ester, wird selbst beim Kochen durch Wasser nicht verseift. Silbernitrat erzeugt erst nach Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt, wie die Analye zeigte, das Silbersalz $C_5H_3N\left\langle\begin{array}{l}COOAg\\COOC_2H_5\end{array}\right.$ in langen Nadeln liefert.

Cinchomeronsäuremonomethylester.

Wird aus dem Anhydrid und Methylalkohol erhalten. Er schmilzt bei 152—54° und verhält sich ähnlich dem Äthylester.

[1] Das analytische Material wird in einer ausführlichen Publication mitgetheilt werden.

Einwirkung von Ammoniak auf Cinchomeronsäure-anhydrid.

Aus der Lösung von Cinchomeronsäureanhydrid in Benzol, fällt trockenes Ammoniak einen weissen, voluminösen, an der Luft sehr leicht zerfliesslichen Niederschlag. Nach dem Verdunsten des Benzols im Vacuum bleibt ein mikrokrystallinischer Rückstand, dessen Zusammensetzung dem des cinchomeronaminsauren Ammoniums $C_5H_3N\langle{}^{CONH_2}_{COONH_4}$ entspricht. Die Substanz beginnt, im Röhrchen erhitzt, bei 50—60° zu sintern, schmilzt aber erst bei 228—29°.

Silbernitrat fällt aus der wässerigen Lösung dieses Salzes cinchomeronaminsaures Silber, aus heissem Wasser in Gestalt mikroskopischer Nädelchen zu erhalten. Das Silbersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und so die freie Cinchomeronaminsäure $C_5H_3N\langle{}^{CONH_2}_{COOH}$ als bei 237° unter Gasentwicklung schmelzende Nadeln isolirt.

Cinchomeronsäureimid.

Erhitzt man cinchomeronaminsaures Ammonium im Luftbade auf 120°, so sintert es unter Bräunung stark zusammen, indem es Wasser und Ammoniak abgiebt; der Rückstand ist unzersetzt sublimirbar. Das Sublimat hat die Zusammensetzung eines Cinchomeronsäureimids und stellt ein krystallinisches, schwach gelb gefärbtes Pulver vom Schmelzpunkte 229—30° dar.

Einfacher lässt sich das Imid durch Erhitzen von cinchomeronsaurem Ammonium auf 210° erhalten. Es schmilzt bei dieser Temperatur unter heftigem Aufschäumen (Wasser- und Ammoniakverlust). Durch Sublimation des Rückstandes im luftverdünnten Raume wird das Imid in reinem Zustande erhalten. Es löst sich leicht in heissem Wasser. Die aus der Lösung auskrystallisirende Substanz hatte den Schmelzpunkt 229—30°, wie das Imid, aber die Zusammensetzung der Cinchomeronaminsäure.

Ob diese letztere mit der aus cinchomeronaminsaurem Silber dargestellten Säure identisch oder nur isomer ist, konnte noch nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Es wird unsere nächste Aufgabe sein, diese Frage, sowie die durch die verschiedene Stellung der beiden Carboxyle zum Stickstoffe gegebenen Isomerieverhältnisse, auch bei den übrigen beschriebenen Derivaten der Cinchomeronsäure zu studiren.

Die Papaverinsäure ist Cinchomeronsäure, in welcher ein Benzolwasserstoff durch den Rest $C_6H_3\begin{cases}OCH_3(4)\\OCH_3(3)\\C_1H_2\,(1)\end{cases}$ ersetzt ist; wie der Eine von uns bewiesen hat, kommt ihr nachstehende Constitution zu:

OCH_3

OCH_3

CH_2

N $COOH$

$COOH$

Papaverinsäureanhydrid.

Diese Substanz entsteht ebenfalls leicht beim Kochen von Papaverinsäure mit Essigsäureanhydrid. Beim Erkalten scheidet sich Nichts aus. Im Exsiccator über Kalk krystallisirt das Anhydrid in Form kleiner zu kugeligen Aggregaten vereinigter Nadeln aus, die aus Benzol umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt 169—70°. Der Körper, dessen Zusammensetzung nach der Analyse der Formel des Papaverinsäureanhydrids entspricht, sublimirt unzersetzt, und vereinigt sich leicht mit Wasser zur Säure.

Wird dieses Anhydrid mit absolutem Alkohol gekocht, oder kocht man Papaverinsäure mit Essigsäureanhydrid und Alkohol, so wird der

Papaverinsäuremonoäthylester

gebildet. Weisse, atlasglänzende verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkte 187—88°. Die Zusammensetzung war durch Analyse controllirt.

Der Ester wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, die Flüssigkeit am Wasserbade nahezu zur Trockene verdampft; sie erstarrte beim Erkalten zu Nadeln eines Ammoniaksalzes, welches aber nicht jenes der Estersäure war; es hatte vielmehr Verseifung stattgefunden und es lag das Ammoniumsalz der Papaverinaminsäure vor, welches sich mit Silbernitrat umsetzt.

Papaverinaminsaures Silber

ist eine in Nadeln krystallisirende lichtbeständige Substanz

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} \Big> C_6H_3 - CH_2 - C_5H_3N \Big< \begin{matrix} CONH_2 \\ COOAg \end{matrix}$$

aus welcher bisher die freie Säure noch nicht dargestellt worden ist.

Einwirkung von Ammoniak auf Papaverinsäureanhydrid.

Gasförmiges, trockenes Ammoniak fällt aus der Lösung des Anhydrids in Benzol einen weissen krystallinischen Körper, dessen Zusammensetzung demjenigen des papaverinaminsauren Ammoniaks entspricht. Bis jetzt ist das Imid hieraus noch nicht erhalten worden.

Chinolinsäure.

Ein Versuch, aus chinolinsaurem Ammoniak durch Erhitzen das Imid dieser Säure darzustellen, zeigte, dass auch hier bei 205° Wasser und Ammoniak entweicht; bisher ist es uns aber noch nicht gelungen, den Rückstand, der sublimirbar ist, von constantem Schmelzpunkt zu erhalten. Die Reaction wird weiter verfolgt werden. Das von Bernthsen zuerst erhaltene Anhydrid der Chinolinsäure ist, wie wir gefunden haben, auch unzersetzt sublimirbar und liefert mit absolutem Alkohol den Monoäthylester, der bei 130—31° schmilzt.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. IV. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.



IX. SITZUNG VOM 4. APRIL 1889.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 25. März d. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Universitätsprofessor Dr. Franz Cornelius Donders in Utrecht.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VIII—X (October—December 1888) des XCVII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Die Organisations-Commission des Congrès international de Zoologie in Paris ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an diesem anlässlich der Weltausstellung 1889 vom 5. bis 10. August in Paris tagenden Congresse ein.

Die Société Géologique de France ladet zur Theilnahme an der am 18. August d. J. in Paris stattfindenden ausserordentlichen Versammlung dieser Gesellschaft ein.

Herr Prof. Dr. Friedrich Becke in Czernowitz dankt für die ihm zur Vollendung seiner geologischen und petrographischen Untersuchungen im Hohen Gesenke der Sudeten von der kaiserlichen Akademie bewilligte Subvention.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth übersendet eine in Gemeinschaft mit Dr. J. Herzig ausgeführte Arbeit: „Über Bestandtheile der *Herniaria*.“

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. L. Boltzmann übersendet eine im physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Arbeit von Dr. F. Streintz: „Über ein Silber-Quecksilber-Element und dessen Beziehung zur Temperatur.“

Das c. M. Herr Prof. Rich. Maly in Prag übersendet eine von Dr. Carl Brunner im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Oberrealschule in Karolinenthal ausgeführte Arbeit: „Über ein Hydrochinon und Chinon des Ditolyls."

Ferner übersendet Herr Prof. Maly eine von Dr. Robert Leipen im chemischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit, unter dem Titel: „Notizen über Caffeïn."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Beiträge zur Chemie des Zinn's. I. Zinnsulfid und Sulfozinnsäure," von L. Storch und
2. „Beiträge zur Chemie des Zinn's. II. Verhalten der Metazinnsäure zu Wismuth- und Eisenoxyd," von C. Lopéz und L. Storch.

Die vorgenannten beiden Arbeiten wurden im chemisch-analytischen Laboratorium (Prof. W. Gintl) der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag ausgeführt.

3. „Studien über die schleunige Gährung," Arbeit aus dem pflanzenphysiolog.-chemischen Institute der k. Universität in Agram von Dr. Ernst Kramer.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Bohuslav Brauner in Prag vor, mit der Aufschrift: „Zweite Mittheilung über eine Anomalie des periodischen Systems."

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Prof. A. Ameseder an der k. k. technischen Hochschule in Graz, unter dem Titel: „Die Quintupellage collinearer Räume."

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Dr. Vincenz Hilber, Privatdocent an der k. k. Universität in Graz, betitelt: „Geologische Küstenforschungen zwischen Grado und Pola am adriatischen Meere, nebst Mittheilungen über ufernahe Baureste," welche die Ergebnisse einer im vorigen Jahre mit Unterstützung der kaiserl. Akademie vorgenommenen Untersuchung enthält.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Fresenius, R., 1. Chemische Analyse der Soolquelle im Admiralsgarten-Bad zu Berlin. Wiesbaden, 1888; 8°; 2. Chemische Analyse der Kaiser Friedrich-Quelle (Natron-Lithionquelle zu Offenbach am Main. Wiesbaden 1889; 8°.

Miller-Hauenfels, A. R. v. Richtigstellung der in bisheriger Fassung unrichtigen mechanischen Wärmetheorie und Grundzüge einer allgemeinen Theorie der Ätherbewegungen. Wien 1889; 8°.

Über Bestandtheile der *Herniaria*

von

L. Barth und **J. Herzig.**

Aus dem k. k. I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Einem von verschiedenen Seiten geäusserten Wunsche entsprechend, wurde in die demnächst erscheinende 7. Ausgabe der österreichischen Pharmacopoë auch das sogenannte Bruchkraut (*Herniaria glabra* und *Herniaria hirsuta* L.) aufgenommen, eine krautartige Pflanze aus der Familie der *Caryophyllaceae*, welche unter andern auch der Wiener Flora angehört, als Volksmittel schon lange im Gebrauche steht und auch in den Pharmacopoëen einiger anderen Länder schon früher Aufnahme gefunden hatte. Es schien nun von Interesse zu untersuchen, ob in dieser Pflanze wirklich ein physiologisch wirksamer Stoff enthalten sei und im bejahenden Falle, womöglich seine Natur festzustellen.

Über die Resultate dieser Untersuchung berichten wir im folgenden und wollen nur hinzufügen, dass Herr Hofrath Professor Vogl die Freundlichkeit hatte, das zur Untersuchung verwendete Materiale (*Herniaria hirsuta*) zu prüfen und seine vollkommene Reinheit, die Abwesenheit jeder anderen Pflanzenspecies zu constatiren, für welche Prüfung wir ihm an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

In der Literatur ist eine frühere Bearbeitung dieses Gegenstandes schon verzeichnet.

Über einen krystallisirten Bestandtheil der *Herniaria* liegt nämlich eine Notiz von Gobley[1] vor, welcher denselben auf folgendem Wege aus der Pflanze dargestellt hat. Die Blätter wurden

---

[1] Journal de Pharm. et de chimie. Ser. 4, Bd. XX., p. 270.

zu einem groben Pulver zerstossen und mit 85 % Alkohol extrahirt. Der alkoholische Auszug wird nach dem Verjagen des Alkohols mit der genügenden Menge Wasser zur Syrupconsistenz angerührt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers bleibt eine stark riechende grüne Masse, der man durch Aufkochen mit Wasser die von Gobley Herniarin genannte Substanz entziehen kann. Die wässerigen Auszüge scheiden beim Erkalten Krystalle aus, welche in der Regel noch grüngefärbt sind. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle erhält man sie rein weiss von constantem Schmelzpunkt und zur Analyse vollkommen geeignet.

Bei der Darstellung des Herniarins haben wir diese Angaben Gobley's genau befolgt und sind auch so ziemlich zu demselben Resultate gelangt. Über die Ausbeute gibt er nichts an und wir wollen daher bemerken, dass wir aus je einen Kilo der Pflanze ungefähr 2 *g* des reinen Herniarins erhalten konnten. Der starke Geruch des ätherischen Auszuges verliert sich bei der successiven Reinigung immer mehr, so dass das reine Herniarin im trockenen Zustande in der Kälte fast gar keinen Geruch besitzt. Hingegen kommt beim Erhitzen auf 100° oder beim Schütteln mit Wasser ein Geruch zum Vorschein, der ganz deutlich an den des Cumarins erinnert.

Den Schmelzpunkt des Herniarins fanden wir constant bei 117—118° (uncorr.), während ihn Gobley bei 118° angibt.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigte eine blauviolette Fluorescenz, während die in Kalilauge nicht fluorescirte. Beide Lösungen sind schwach gelb gefärbt.

Aus der Lösung in Kalilauge lässt sich das Herniarin durch Ansäuern wieder unverändert ausfällen; der Schmelzpunkt liegt nach wie vor bei 117—118°.

Wenn nun unsere Erfahrungen bisher mit den Angaben Gobley's gestimmt haben, so können wir das in Bezug auf die Elementaranalyse nicht mehr behaupten; es ergab sich im Gegentheil zwischen unseren Zahlen und denen Gobley's eine bedeutende Differenz.

Unser Präparat von verschiedenen Darstellungen aus dem alkoholischen Extracte lieferte bei der Elementaranalyse folgende Daten:

Darstellung I: 0·2698 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6749 *g* Kohlensäuse und 0·1132 *g* Wasser.

Darstellung II: 0·2118 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5295 *g* Kohlensäure und 0·0888 *g* Wasser.

Darstellung III: 0·3141 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7836 *g* Kohlensäure und 0·1311 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.	III.	Mittel
C	68·22	68·18	68·03	68·14
H	4·66	4·66	4·66	4·66

Gobley gibt als Resultat einer einzigen Analyse C = 61·23; H = 4·46 an.

Die von uns gefundenen Zahlen stimmen mit den theoretisch für die Formel $C_{10}H_8O_3$ geforderten ganz gut überein, wie folgende Zusammenstellung deutlich zeigt:

	Mittel unserer Zahlen	Berechnet für $C_{10}H_8O_3$
C	68·14	68·18
H	4·64	4·54

Bedenkt man, dass das ganze Verhalten des Herniarins darauf hindeutet, dass dasselbe ein sehr naher Abkömmling des Cumarins sein muss, so sind, mit Rücksicht auf die oben aufgestellte Formel, nur zwei Möglichkeiten zu discutiren. Das Herniarin kann dann nämlich nur das Homologe oder der Methyläther eines Oxycumarins sein. Für die letztere Eventualität sprach allerdings schon der Umstand, dass der von Tiemann und Reimer[1] synthetisch dargestellte Methyläther des Umbelliferons in der That fast ganz dieselben Eigenschaften zeigt, wie wir sie oben vom Herniarin beschrieben haben. Er soll in Wasser unlöslich sein, hingegen sich in Alkohol und Äther leicht lösen. Beim Erhitzen riecht der Methyläther stark cumarinartig und die Lösung in concentrirter Schwefelsäure soll eine blaue Fluorescenz besitzen. Ausserdem heben die genannten Forscher es ausdrücklich hervor, dass sich das Methyläther des Umbelliferons gegen Kalilauge ganz anders verhält wie der Umbelliferon selbst. Während das Umbelliferon mit Kalilauge auf 60—70° erhitzt

[1] Berl. Ber. 1879, S. 996.

leicht in Umbellsäure übergeht, ist der Methyläther selbst gegen concentrirtes Kaliumhydroxyd ziemlich resistent, ein Verhalten welches wir auch beim Herniarin constatiren konnten. Die einzige wohl nicht schwer wiegende Differenz lag im Schmelzpunkte, den Tiemann und Reimer bei 114° angeben, während er beim Herniarin constant bei 117—118° gefunden wurde.

Auf Grund dieser Thatsachen war daher mit der grössten Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass im Herniarin in der That der Methyläther des Umbelliferons vorliegt. Immerhin hielten wir es nicht für überflüssig, diese Ansicht noch durch die quantitative Methoxylbestimmung nach Zeisel[1] und durch die Überführung des Herniarins in Umbelliferon weiterhin zu stützen.

Die Methoxylbestimmung an Herniarin verschiedener Darstellung ergab folgendes Resultat:

I. 0·2969 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3937 *g* Jodsilber.
II. 0·2462 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3235 g Jodsilber.

In 100 Theilen

	I.	II.	$C_{10}H_8O_3$ für $1CH_3O$
CH_3O	17·48	17·33	17·61

Zum Behufe der Überführung des Herniarins in Umbelliferon wurde eine grössere Partie mit Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler behandelt, die Jodwasserstoffsäure nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen einer Lösung von Natriumbisulfit versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess nach dem Abdestilliren einen krystallinischen Rückstand, der mehrmals aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Der so erhaltene, in Wasser schwer lösliche, in Nadeln krystallisirende Körper schmilzt constant bei 224—226° und die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure zeigte eine violblaue Fluorescenz, während eine alkalische Lösung rein blau fluorescirte. Alle diese Eigenschaften, sowie die beobachtete grosse Empfindlichkeit gegen Ätzalkalien sprechen für die Identität mit Umbelliferon.

Die Elementaranalyse unseres Körpers ergab folgendes Resultat:

[1] ... für Chemie, Bd. VI, S. 989.

0·1969 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4822 *g* Kohlensäure und 0·0680 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6O_3$
C	66·80	66·67
H	3·89	3·70

Mit einem Theile des Umbelliferons haben wir noch ausserdem die Kalischmelze mit gutem Erfolge vorgenommen. Wir konnten das dabei auftretende Resorcin isoliren und in allen seinen Eigenschaften identificiren.

Schon Tiemann und Reimer[1] erwähnen, dass es ihnen auch bei Anwendung concentrirter Kalilösung nicht gelungen ist, aus dem Methyläther die entsprechende Methylumbellsäure darzustellen. Die Resistenz unseres Methyläthers gegen Kali haben wir schon oben hervorzuheben Gelegenheit gehabt. Trotzdem haben wir es versucht, auch hier die von Herzig[2] zur Zersetzung der Alkyläther natürlicher Farbstoffe benützte Methode in Anwendung zu bringen. In der That führt das Behandeln des Herniarins mit der fünf- bis sechsfachen Menge alkoholischen Kalis in zugeschmolzenen Röhren bei 150—160° zur Methylumbellsäure, obgleich die Reaction keineswegs glatt verläuft und die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig lässt. Bei niederer Temperatur (110—120°, 4—5 Stunden) erhielten wir wesentlich unverändertes Herniarin. Andererseits geht die Reaction bei 150—160° schon weiter und wir konnten nur sehr geringe Mengen Methylumbellsäure erhalten. Bei der Darstellung derselben verfuhren wir folgendermassen. Der Röhreninhalt wurde nach dem Verjagen des Alkohols in Wasser aufgenommen und mit Kohlensäure übersättigt, wobei sich etwa vorhandenes unzersetztes Herniarin, sowie vom Glas herrührende Kieselsäure abscheiden. Davon wird abfiltrirt, das Filtrat angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterlässt nach dem Abdestilliren einen krystallinischen Rückstand, der aus Wasser umkrystallisirt wird. Die Methylumbellsäure scheidet sich aus wässeriger Lösung

[1] L. c.

[2] Monatshefte für Chemie, Bd. V, S. 72.

in Form kleiner glänzender Nadeln aus, die unter starkem Schäumen bei 180—185° schmelzen. Es ist dies mehr ein Zersetzungs- als Schmelzpunkt und begreiflicher Weise ist die Constanz desselben keine besonders grosse. Auch von der Art des Erhitzens scheint der Schmelzpunkt abhängig zu sein.

Die Analyse zweier von verschiedenen Darstellungen herrührender Substanzen ergab folgendes Resultat:

I. 0·3183 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7187 *g* Kohlensäure und 0·1542 *g* Wasser.

II. 0·2323 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5286 *g* Kohlensäure und 0·1096 *g* Wasser.

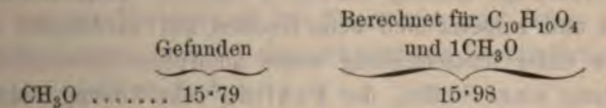
In 100 Theilen

	I.	II.	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$
C	61·58	62·06	61·85
H	5·38	5·21	5·15

Die Methoxylbestimmung ergab folgende Werthe:

0·3174 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·3800 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen



	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$ und $1CH_3O$
CH_3O	15·79	15·98

Die Methylumbellsäure krystallisirt ohne Krystallwasser und konnten wir sie nicht ganz rein weiss erhalten, die Krystalle besassen vielmehr immer einen Stich ins Gelbe. Die Säure löst sich leicht in kohlensauren und kaustischen Alkalien und wurde zur Bestimmung der Basicität mit Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indicator titrirt.

I. 0·3474 *g* bei 100° getrockneter Substanz verbrauchten 5·2 *cm* einer Natronlauge vom Titre 0·01354 *g* pr. *cm*. Die Menge Natron ist daher 0·0708 *g*, während sich theoretisch 0·074 *g* berechnet.

II. 0·4810 *g* bei 100° getrockneter Substanz verlangten 7·5 cm^3 derselben Natronlauge. Es berechnet sich daraus die Menge NaOH zu 0·0981 *g*, während theoretisch 0·1015 *g* verlangt wird.

Das Herniarin ist im Extract der *Herniaria* nur in sehr untergeordneter Menge vorhanden und es war daher mit der Aufklärung der Constitution desselben die Frage nach den Bestandtheilen

speciell den wirksamen der *Herniaria*, noch nicht erschöpfend beantwortet. Von Cumarinderivaten ist bisher nie eine ähnliche Wirkung berichtet worden, wie man sie bei der *Herniaria* beobachten konnte. Allein, abgesehen davon, spricht schon die geringe Löslichkeit des Herniarins in Wasser mit aller Bestimmtheit dagegen, dass dasselbe das wirksame Princip des *Infusum Herniariae* sein könnte. 1 Liter Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst nämlich nur 0·133 *g* Herniarin auf. Wir haben daher den von Herniarin befreiten Extract weiterhin auf seine Bestandtheile untersucht.

Die wässerige Lösung dieses Extractes gab mit Alkohol versetzt, eine reichliche Fällung eines amorphen Körpers, der auf einem Leinwandfilter gesammelt und mit Alkohol gut gewaschen wurde. Der Niederschlag ist im feuchten Zustande grauweiss bis weiss, trocken verharzt er oberflächlich und lässt sich zu einem grauweissen amorphen Pulver zerreiben. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol lässt sich keine besondere Veränderung in den Eigenschaften dieser Substanz wahrnehmen, auch konnten wir sie auf diesem Wege nicht aschenfrei erhalten. Die wässerige Lösung derselben schäumt beim Schütteln sehr stark und zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Ausscheidung eines amorphen Niederschlages und Bildung eines Stoffes, der Fehling'sche Lösung reducirt. Das pulverisirte Glucosid reizt sehr zum Niessen und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber bis brauner Farbe auf. Die Substanz ist colloïd und löst grosse Mengen anorganischer Fällungen, wie z. B. Schwefelblei auf.

Die meisten dieser Eigenschaften hat unser Glucosid mit dem käuflichen Saponin gemein. Die einzigen unterscheidenden Merkmale sind die leichte Verharzbarkeit unserer Verbindung und die Reaction mit Schwefelsäure, da sich das käufliche Saponin in Schwefelsäure mit violetter Farbe löst. Durch gründliche pharmakologische Untersuchungen hat nun aber Kobert[1] gezeigt, dass das käufliche Saponin überhaupt keine einheitliche chemische Verbindung ist. Die Bestandtheile sind nach Kobert Quillajasäure und Sapotoxin, zwei Körper, die sich durch Behandlung

---

[1] Archiv für exper. Pathologie und Pharmakologie. Bd. 23, S. 233.

mit Alkohol von einander trennen lassen. Sapotoxin ist nämlich in Alkohol unlöslich, während sich Quillajasäure darin sehr leicht auflöst. Die Lösung von Sapotoxin in concentrirter Schwefelsäure ist gelb bis gelbroth. Beide Bestandtheile zersetzen sich mit verdünnten Säuren in Zucker und Sapogenin.[1] Das Product aus *Herniaria* löste sich aber, wie schon erwähnt, mit gelber bis gelbbrauner Farbe in Schwefelsäure auf. Obwol nun unsere Substanz vermöge ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol unmöglich Quillajasäure sein konnte, so war doch andererseits die chemische Identificirung derselben mit Sapotoxin äusserst schwierig. So sehr das Studium der Körper der Saponingruppe chemisch interessant sein mag, so verwickelt sind die Verhältnisse in dieser Richtung. Die beiden Körper (Quillajasäure und Sapotoxin) können pharmakologisch noch so gut charakterisirt sein, chemisch sind sie es trotz der vielen Mühe Kobert's noch immer nicht in dem Masse, dass man auf Grund der vorhandenen Daten eine Substanz mit ihnen identificiren könnte. Wir wollen beispielsweise erwähnen, dass die Kohlenstoffzahlen der Quillajasäure bei Kobert noch immer zwischen 53·45 und 55·23% liegen. Von Sapotoxin konnten wir in der Literatur keine Analysen finden. An eine chemische Identificirung unserer Verbindung mit Sapotoxin war daher unter diesen Verhältnissen und bei der schwierigen Beschaffung des Materials gar nicht zu denken.

Wir haben schon früher hervorgehoben, dass Pacharukow[2] von Sapotoxin angibt, es liefere bei der Zersetzung mit Säuren neben Zucker ein Product, welches wahrscheinlich das Sapogenin Rochleder's ist, und dass letzteres auch von Kobert aus Quillajasäure erhalten wurde.

Da nun Sapogenin ein krystallisirter Körper ist, den man in Folge dessen weit eher rein darzustellen hoffen durfte, so wollten wir uns darauf beschränken, die beiden Sapogenine (aus Saponin und dem Körper aus *Herniaria*) einem chemischen Vergleiche zu unterziehen, wobei sich selbstverständlich die Nothwendigkeit herausstellte, das Sapogenin aus dem käuflichen

---

[1] Kobert, l. c. und Pacharukow, Arbeiten des pharmakolog. Institutes zu Dorpat. Bd. 1, S. 1

[2] L. c.

Saponin genauer zu studiren. Vorerst wollten wir uns aber durch Versuche überzeugen, ob denn die physiologischen Eigenschaften unseres Productes geradeso auf eine Identität mit Sapotoxin hindeuten wie die chemischen.

Herr Professor Sigmund Exner, der die Güte hatte, unser Präparat mit käuflichem Saponin, das ja Sapotoxin neben der ganz ähnlich wirkenden Quillajasäure enthält, zu vergleichen, theilt uns hierüber Folgendes mit:

„Die mir zur Untersuchung übergebene Substanz wendete ich in 5% und in 1% Lösung an, indem ich ½—2 *cm* derselben Fröschen unter die Haut eines Oberschenkels injicirte. Die Wirkung wurde verglichen mit der von ebenso angewendeten Lösungen käuflichen Saponins. Es ergab sich zwischen der physiologischen Wirkung dieser Substanzen qualitativ kein constatirbarer Unterschied. Auch der neue Körper stört Sensibilät und Motilität des betreffenden Beines, welche Störung sich bis zur vollständigen motorischen und, insofern das zu erkennen ist, sensorischen Lähmung steigert; auch er bewirkt, dass der Nervus ischiadicus, am Oberschenkel durchschnitten, von seinem peripheren Stumpfe aus keine Spur einer Muskelcontractur bei elektrischer Reizung auslöst, während die Reizung des centralen Stumpfes noch deutliche Schmerzensäusserungen hervorruft."

„Eine 1% Lösung des neuen Präparates wirkte bedeutend schneller und stärker als eine 5% Lösung des käuflichen Saponins."

Nachdem nun so die Ähnlichkeit der physiologischen Wirkung beider Substanzen constatirt war, sind wir an das vergleichende Studium der aus denselben zu erhaltenden Zersetzungsproducte geschritten.

Vorerst haben wir ein Sapogenin untersucht, welches Trommsdorff auf unsere Veranlassung aus käuflichem Saponin dargestellt hatte. Da die bisherigen Analysen der verschiedenen Forscher nicht sehr gut übereingestimmt haben, so haben wir damit begonnen, den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf Reinheit und Constanz der Zahlen zu studiren. Bei Beurtheilung der Reinheit kam uns der Schmelzpunkt des Sapogenins, der, wie es scheint, bisher nicht beobachtet wurde, sehr zu statten.

Um die Substanz möglichst aschenfrei zu erhalten, wurde dieselbe in Wasser suspendirt und in Äther aufgenommen. Nach dem theilweisen Abdestilliren des alkoholfreien Äthers krystallisirte das Sapogenin in Form kleiner weisser Nadeln aus. Dieselben zeigten beim langsamen Erhitzen einen Schmelzpunkt, der bei 257—258° (uncorr.) lag. Nach weiterem zweimaligen Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt bei 256—258° gefunden.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Productes ergab folgendes Resultat:

0·2871 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7962 *g* Kohlensäure und 0·2541 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden
C	75·63
H	9·83

Ein Theil der Substanz wurde daraufhin dreimal aus verdünntem Alkohol (50%) umkrystallisirt, aus welchem sich das Sapogenin in Form schöner, langer, weisser Nadeln ausscheidet. Der Schmelzpunkt derselben wurde wieder bei 255—257° gefunden. Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0·3320 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·922 *g* Kohlensäure und 0·2905 *g* Wasser.

II. 0·3114 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8686 *g* Kohlensäure und 0·2772 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.
C	75·74	76·07
H	9·72	9·89

Endlich wurde das Sapogenin auch aus Eisessig umkrystallisirt, in welchem es sich sehr leicht löst. Der Schmelzpunkt wurde wieder constant bei 256—260° gefunden.

0·2584 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7157 *g* Kohlensäure und 0·2328 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden
C	75·54
H	9·97

Diese von uns gefundenen constanten Zahlen stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigen soll, ganz gut mit den letzten Analysen Rochleder's[1] überein, welche er selbst als die sichersten und einwurfsfreiesten ansah.

	Rochleder			Barth und Herzig			
C ...	75·68	75·70	75·79	75·63	75·74	76·07	75·54
H ...	9·91	10·12	10·27	9·83	9·72	9·89	9·97

Für die bisher angenommene Formel $C_{14}H_{22}O_2$ berechnet sich:

C .... 75·67
H .... 9·90

Sapogenin, welches wir uns selbst aus käuflichem Saponin durch Erhitzen mit 2% Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150° dargestellt haben, zeigte dieselben Eigenschaften. Der Schmelzpunkt des wiederholt aus Eisessig umkrystallisirten Körpers wurde bei 257—260° gefunden, und die Analyse ergab Zahlen, welche denen des käuflichen Sapogenins sehr nahe lagen. (C; 75·72% H; 9·91%.)

Wir müssen aber, wenn auch nur mit einigen Worten, auf die Zersetzung des Saponins zurückkommen. Nach unserer Erfahrung verläuft diese Reaction keineswegs derart, dass man zu der Behauptung berechtigt ist, das Saponin (respective die beiden Bestandtheile desselben) zersetze sich dabei unmittelbar in Zucker und Sapogenin. Die Glucosidnatur des Saponins ist allerdings über jeden Zweifel erhaben, dass aber das Sapogenin das primäre Zersetzungsproduct sei, halten wir nicht für vollständig erwiesen. Nach der geringen Ausbeute zu schliessen, könnte man vielmehr sich zu der Ansicht hinneigen, dass das Sapogenin das Product einer weiteren tiefer gehenden Zersetzung sei. Allerdings darf man auch nicht übersehen, dass vielleicht nur ein Bestandtheil des Saponins (Sapotoxin oder Quillajasäure) Sapogenin liefert, da sowohl Kobert als auch Pacharukow die Identität der Zersetzungsproducte nicht als ganz sicher festgestellt betrachten, so dass ein etwaiges zweites Zersetzungsproduct wegen der Schwierigkeiten der Reinigung vorläufig nicht

[1] Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien. Bd. LVI, S. 97.

aufgefunden werden konnte. Es ist dies noch eines der ungelösten Probleme, deren diese Körperclasse eine Anzahl bietet und wir wollten hier vorläufig nur constatirt haben, dass die Zersetzung des Saponins in Sapogenin und Zucker durchaus nicht so glatt und quantitativ verläuft, wie man es sonst bei Glucosiden zu beobachten gewohnt ist.[1]

In gleicher Weise wie das Saponin des Handels haben wir nun auch unser Glucosid aus der *Herniaria* mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 140—150° erhitzt. Wir erhielten neben einer in Wasser löslichen, Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz, eine in Wasser unlösliche Verbindung, die aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Sie krystallisirt aus diesem Lösungsmittel genau so wie das Sapogenin in weissen, langen Nadeln, welche aber bis auf 290° erhitzt werden konnten, ohne zu schmelzen. Der Versuch wurde wiederholt, aber mit ganz gleichem Erfolg, so dass also hier eine vom Sapogenin verschiedene Verbindung vorlag. Damit stimmt auch das Resultat überein, welches wir bei der Analyse der beiden getrennt aufgearbeiteten Producte erhielten.

I. 0·3142 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·8131 *g* Kohlensäure und 0·2589 *g* Wasser.

II. 0·2468 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6410 *g* Kohlensäure und 0·2012 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	I.	II.
C	70·58	70·83
H	9·16	9·06

Diese Zahlen stimmen am besten auf die Formel eines Oxysapogenins $C_{14}H_{22}O_3$. Dieselbe verlangt:

C	70·59
H	9·32

Das Verhältniss dieses Körpers zum Sapogenin weiterhin zu verfolgen, war für uns schon desshalb mit grossen Schwierigkeiten

[1] Rochleder erwähnt zwar, dass sich bei zu schwachem Erhitzen anstatt Sapogenin amorphe Zwischenproducte bilden, spricht sich aber über deren Natur nicht aus. Das Sapogenin aber sieht er als primäres Zersetzungsproduct neben Zucker an.

verbunden, weil über das Sapogenin selbst, von der empirischen Formel abgesehen, gar kein experimentelles Material vorliegt.

Berücksichtigt man das, was wir bereits früher über die Zersetzung des Saponins gesagt haben, so sieht man ein, dass wir nicht berechtigt sind, aus der Nicht-Identität beider Zersetzungsproducte den sichern Schluss zu ziehen, dass unser Product weder mit Sapotoxin noch mit Quillajasäure identisch ist. Wohl aber lässt sich dafür ein Wahrscheinlichkeitsbeweis erbringen. Wenn wir nämlich auch früher die Möglichkeit zugeben mussten, dass uns das Zersetzungsproduct eines der beiden Bestandtheile des käuflichen Saponins entgangen sein konnte, so halten wir es doch für höchst unwahrscheinlich, dass dies der Fall hätte sein können, wenn das Zersetzungsproduct Oxysapogenin gewesen wäre. Dies ist um so unwahrscheinlicher, als wir bei Wiederholung unserer Versuche mit dem käuflichen Saponin die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Oxysapogenins schon gekannt hatten.

Wenn wir die Resultate der vorstehenden Untersuchung zusammenfassen, so ergibt sich Folgendes.

Der alkoholische Auszug der *Herniaria* enthält ausser verschiedenen Extractivstoffen Herniarin, das ist den Methyläther des Umbelliferons und ein Glucosid mit ähnlichen Eigenschaften und ähnlicher toxischer Wirkung wie das Saponin, welches aber bei der Spaltung mit Salzsäure neben Zucker eine um ein Atom Sauerstoff reichere Substanz als das Sapogenin liefert, die wir desshalb Oxysapogenin genannt haben.

Über ein Hydrochinon und Chinon des Ditolyls

von

Dr. Karl Brunner.

R. Nietzki berichtete in der Abhandlung „Über einige Derivate des Hydrotoluchinons“,[1] dass sich durch die Oxydation des Hydrochinondimethyläthers unter cedriretartiger Bindung ein Dioxymethylditolylchinon bilde. Aus der Hydroverbindung dieses Körpers resultirte durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure eine Verbindung, die Tetraoxyditolyl zu sein schien.

Um diese Verbindung genauer kennen zu lernen, habe ich versucht, dieselbe direct aus dem Toluhydrochinon durch Oxydation unter gleichzeitiger Anwendung eines wasserentziehenden Mittels darzustellen.

Nach mehreren Versuchen mit verschiedenen Oxydationsmitteln kam ich zur Überzeugung, dass folgendes Verfahren am besten zu dem gewünschten Resultat führe. 15 *g* Hydrotoluchinon werden in 48 cm^3 Eisessig in der Wärme gelöst. Die Lösung wird in eine Schale gegossen, die äusserlich durch Eis und Wasser gekühlt wird. In die abgekühlte Flüssigkeit trägt man 12 *g* gepulverten, natürlichen Braunstein ein, verreibt mit einem Pistill und lässt unter häufigem Umrühren und guter Kühlung, so dass die Temperatur nicht über 5° steigt, eine vorher abgekühlte Mischung von 7·5 cm^3 concentrirter Schwefelsäure und 15 cm^3 Eisessig nach und nach zufliessen. Nach einer Stunde, die zum Eintragen des Säuregemisches verwendet werden muss, wird der Versuch unterbrochen. Man gibt Wasser und Eis hiezu und filtrirt rasch. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser bleibt am Filter ein dunkel blaugrau gefärbter Niederschlag zurück; derselbe wird

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin XI. Jahrg., S. 1278 u. f. Ann. d. Ch. und Ph., Bd. 215, S. 161 u. f.

noch feucht mit ungefähr 200 cm^3 Weingeist gekocht. Die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit wird heiss filtrirt, sie zeigt schon während des Filtrirens in Folge der hiedurch erfolgten Abkühlung metallglänzende Häute, die aus kleinen Krystallen bestehen. Nach vollständigem Erkalten findet sich eine erhebliche Menge von schwarzen Krystallen vor, die auf dem Filter gesammelt und mit Weingeist gewaschen werden. Nach dem Trocknen zeigen die Krystalle grünen Metallglanz. Ihre Menge betrug durchschnittlich 12 Procent des angewendeten Toluhydrochinons.

Die Krystalle geben durch Kochen mit schwefliger Säure, Schwefelwasserstoffwasser oder mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure ein farbloses Product. Zur Darstellung desselben eignet sich am besten die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Zu diesem Zwecke wird die Substanz mit wenig Weingeist erwärmt, mit Wasser übergossen und nach Zugabe von Essigsäure und Zinkstaub bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade digerirt. Aus dem Filtrat krystallisiren nach Zusatz von wenigen Tropfen schwefliger Säure bei richtiger Concentration nach mehrstündigem Stehen im verschlossenen Gefässe weingelb gefärbte, harte Krystallkörner, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist nach Zusatz von schwefliger Säure fast farblos erhalten werden. Die Krystallkörner sind weingelbe, durchsichtige, vierseitige Prismen. In kaltem Wasser sind die Krystalle schwer, im warmen leicht löslich. Die warme Lösung färbt sich an der Luft sogleich röthlich, beim Erkalten derselben erscheinen anstatt der ursprünglichen Substanz blaue Flocken eines Oxydationsproductes. In Benzol, Toluol ist die Substanz selbst in der Wärme fast unlöslich. Äther löst sie bei Zimmertemperatur nur wenig. Die warme ätherische Lösung lässt beim Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft den Körper in Form von seideglänzenden Nadeln zurück, die oberflächlich durch den Einfluss des Sauerstoffes blaugrau gefärbt erscheinen. In Alkohol und Aceton sind die Krystalle schon in der Kälte leicht löslich.

Die Substanz schmilzt bei 202° C. (uncorr.) unter dunkler Braunfärbung.

Die lufttrockenen Krystalle verloren nach mehrtägigem Stehen über Chlorcalcium unbedeutend, nach dem Erhitzen auf 115° C., wobei sie sich schon braun färbten, nur 0·4% an Gewicht.

Die über Chlorcalcium getrocknete Substanz entspricht der Zusammensetzung nach einem Tetraoxyditolyl.

0·3212 *g* Substanz gaben 0·8033 *g* Kohlendioxyd und 0·1612 *g* Wasser.

0·3133 *g* Substanz gaben 0·7813 *g* Kohlendioxyd und 0·1581 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4$
C.....	68·20	68·01	68·29
H	5·58	5·61	5·69

Der Körper zeigt vollkommen das Verhalten eines Hydrochinons. Die wässerige Lösung wird nach Zugabe von Kalilauge an der Luft zunächst gelbgrün, dann gelbbraun, später kirschroth, endlich schwarzbraun gefärbt.

Mit schwachen Oxydationsmitteln, wie verdünnten Lösungen von Eisenchlorid, Ferridcyankalium, Kaliumbichromat und Jod wird die wässerige, farblose Lösung sogleich dunkelbraunroth gefärbt und bald scheiden sich blaue, mitunter sogleich krystallinische Flocken eines Oxydationsproductes ab, während gleichzeitig die erwähnten Oxydationsmittel, wie nachgewiesen wurde, reducirt werden.

Acetylproduct.

Die Darstellung desselben gelingt mit guter Ausbeute, wenn die Substanz mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und zwei Theilen entwässerten Natriumacetats acht Stunden hindurch im Rohre auf 155—165° erhitzt wird. Das Product wurde nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilauge wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die heiss concentrirte alkoholische Lösung gesteht nach dem Erkalten zu einer weissen Masse verfilzter Nadeln, die beim Trocknen an der Luft alsbald verwittert aussieht, worauf auch der Gewichtsverlust verschiedener Proben nach dem Trocknen bei 100° C. hinweist, da derselbe nach mehrstündigem Liegen der Substanz auf Filterpapier 4 Percent, nach eintägigem Liegen 2 Percent betrug. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 135°.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

0·3218 *g* getrocknete Substanz, 0·7507 *g* Kohlendioxyd, 0·1561 *g* Wasser.

0·2811 *g* getrocknete Substanz, 0·6547 *g* Kohlendioxyd und 0·1342 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4(C_2H_3O)_4$
C.....	63·62	63·51	63·77
H	5·39	5·30	5·31

Methyläther.

Die Substanz (3 *g*) wird mit einer Auflösung von Natrium (1·2 *g*) in Methylalkohol (25 *g*) und mit Jodmethyl (9 *g*) übergossen und im Rohre acht Stunden hindurch auf 115—125° C. erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich in der Röhre eine in farblosen Nadeln krystallisirte Substanz, die sogleich durch Filtriren von der alkoholischen Flüssigkeit getrennt wurde. Durch Waschen mit warmem Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Weingeist konnte die Substanz leicht rein erhalten werden, da sie in kaltem Weingeist schwer, in heissem aber reichlich löslich ist. Der Körper bildet farblose Krystalle von prismatischer und tafelartiger Gestalt, die bei 129° C. (uncorr.) schmelzen und bei langsam steigender Temperatur unzersetzt sublimiren. Rasch bis zum Siedepunkt erhitzt, der ober 360° C. liegt, wird die Substanz grösstentheils verkohlt; sie bleibt im festen Zustande wie in Lösungen an der Luft unverändert. In wässeriger Kalilauge ist sie unlöslich, selbst aus warmer, weingeistiger Kalilösung krystallisirt sie nach dem Erkalten unverändert heraus. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gibt sie keine Acetverbindung. Gegen schwache Oxydationsmittel verhält sich die Substanz indifferent. Eine kräftige Oxydation, wie die Einwirkung von Chromtrioxyd in Eisessiglösung verursacht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine tiefgehende Zersetzung.

Nach den erwähnten Eigenschaften ist vorauszusehen, dass dieser Äther keine freien Hydroxylgruppen mehr enthält, worauf auch die Analyse desselben hinweist.

0·2834 *g* der bei 115° getrockneten Substanz gaben 0·7402 *g* Kohlendioxyd und 0·1794 *g* Wasser.

Die lufttrockenen Krystalle verloren bei 115° nur unbedeutend an Gewicht.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}(OCH_3)_4$
C	71·23	71·52
H	7·03	7·28

Neben diesem Tetramethyläther entsteht aber noch ein unvollständig methylirtes Product, das nach dem Erkalten des Röhreninhaltes in Lösung blieb. Um dasselbe zu isoliren, habe ich die Lösung verdampft, den schwach roth gefärbten Rückstand mit Wasser gewaschen und in Äther gelöst. Der ätherischen Lösung wurde zunächst mit wenig einer verdünnten Kalilauge ungebundenes Tetraoxyditolyl, dann erst mit starker Kalilauge der unvollständig methylirte Äther entzogen. In der ätherischen Lösung verblieb eine geringe Menge des obigen Tetramethyläthers im wenig reinen Zustande. Die alkalische Flüssigkeit wurde sofort angesäuert und neuerdings mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium blieb nach der Entfernung des Äthers eine stark roth gefärbte, zähflüssige Masse.

Diese Substanz gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid erwärmt ein in dünnen Nadeln krystallisirtes, braunrothes Oxydationsproduct, das sich nach dem Lösen in heissem Weingeist beim Erkalten in langen, haarfeinen Nadeln so dicht gedrängt ausscheidet, dass die ganze, fast schwarze Masse gelatinös erscheint. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist blieb ihr Schmelzpunkt constant bei 152° C. Die Krystalle lösen sich mit rother Farbe leicht in Alkohol, Eisessig und Äther. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt die Substanz in ziegelrothen Nadeln, aus concentrirten bildet sich, wie erwähnt, eine bedeutend dunkler gefärbte Gallerte von haarfeinen Nadeln. Der Körper zeigt ganz und gar das Verhalten des von R. Nietzki[1] beschriebenen Dioxymethyl-Ditolylchinons.

Schneller und mit besserer Ausbeute als durch Eisenchlorid bildet sich der Körper aus obigem Rückstande der ätherischen Lösung nach dem von dem genannten Autor angegebenen Oxy-

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XI, S. 1280.

dationsverfahren in essigsaurer Lösung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. [1] Auch die hiedurch gewonnene Substanz zeigte den Schmelzpunkt von 152° C. (uncorr.). Ihre Menge betrug 85 Percent des der Oxydation unterworfenen Productes.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{16}H_{16}O_4$.

0·293 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7540 *g* Kohlendioxyd und 0·1499 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	70·18	70·58
H	5·68	5·88

Die Identität dieser Substanz mit Nietzki's Dioxymethyl-Ditolylchinon wurde noch durch das Reductionsproduct, welches mit wässerigem Schwefelammonium gewonnen wird, sichergestellt. Dieses so dargestellte Hydrochinon fällt aus einer warm gesättigten Lösung in Benzol als weisses Pulver, das unter dem Mikroskop kleine farblose Nadeln zeigt. Die Substanz schmilzt bei 172°—173° C. (uncorr.).

Diesem Verhalten nach scheint in dem bezeichneten Rückstande, der selbst in einer Kältemischung nicht fest wurde, ein Gemenge von unvollständig methylirten Äthern des Tetraoxyditolyls vorhanden zu sein, das bei der Oxydation zum grössten Theil in das erwähnte Dioxyditolylchinon übergeführt wird.

Wenn es auch nicht gelang, diese einzelnen Äther zu isoliren, so erlaubt doch das Ergebniss der Oxydation den Schluss, dass das Tetraoxyditolyl, welches den von R. Nietzki beschriebenen Derivaten des Hydrotoluchinons zu Grunde liegt, mit dem oben beschriebenen identisch ist.

Es stimmen dessen Eigenschaften nicht mit denen jenes Productes überein, welches der genannte Forscher aus dem Dioxymethylditolylhydrochinon durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 190° C. darstellte. Dieser Umstand bestätigt nur noch die Vermuthung, dass bei der Eliminirung der Methylgruppen durch concentrirte Salzsäure gleichzeitig die Lostrennung von einem Molekül Wasser erfolgt sein dürfte. [2]

[1] Ibid. p. 1279.

[2] Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XI, S. 1282.

Chinhydron des Tetraoxyditolyls.

Wie oben erwähnt wurde, gibt Tetraoxyditolyl mit schwachen Oxydationsmitteln sogleich eine dunkelbraune Lösung, aus der sich alsbald ein blauer Niederschlag abscheidet. Um denselben vollkommen rein zu erhalten, habe ich eine alkoholische Lösung des Tetraoxyditolyls mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, und mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge Eisenchloridlösung versetzt. Auf 5 *g* Tetraoxyditolyl wurden 31·5 cm^3 einer 15 procentigen Eisenchloridlösung verwendet. Die Flüssigkeit wurde nach mehrstündigem Stehen vom Niederschlage getrennt. Das Filtrat enthielt neben Eisenoxydulsalz noch unzersetztes Tetraoxyditolyl, wie nach Zugabe von Eisenchlorid zu erkennen war. Der Niederschlag wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt.

Die hiedurch erhaltenen Krystalle sind blau-violette, rechteckige Blättchen, die an den schmalen Seiten Einschnitte zeigen. Ihr Schmelzpunkt lässt sich nicht genau bestimmen, er liegt zwischen 217—220° C. (uncorr.). Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit blauer Farbe.

Die lufttrockene Substanz verlor nach mehrtägigem Stehen über Chlorcalcium nicht an Gewicht.

0·2904 *g* über Chlorcalcium getrockneter Substanz gaben 0·7329 *g* Kohlendioxyd und 0·1247 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4 + C_{14}H_{10}O_4$
C	68·82	68·85
H	4·77	4·91

Dieses Oxydationsproduct ist nur ein intermediäres, seine leichte Entstehung wird durch die Schwerlöslichkeit in Wasser, Weingeist und Essigsäure verursacht. Wässerige Lösungen von Tetraoxyditolyl lassen dieses Product schon beim Stehen an der Luft entstehen.

Ditolyldichinon.

Verwendet man zur Oxydation von Tetraoxyditolyl concentrirte Lösungen von Eisenchlorid oder Kaliumbichromat, so entsteht anstatt einer blauen Fällung ein lichtgelber, häufig fast

farbloser Niederschlag, der aus haarfeinen Nadeln besteht. Zur Darstellung dieses Körpers kann Tetraoxyditolyl oder das Chinhydron desselben verwendet werden.

Das Chinhydron wurde mit einer alkoholischen Lösung von Eisenchlorid im Wasserbade unter Zugabe von Weingeist so lange erwärmt, bis dass eine vollständige Lösung eingetreten war. Durch Fällung mit Wasser bildete sich ein fast farbloser Brei von dünnen Krystallen. Dieselben wurden nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Man erhält nach langsamem Erkalten glänzende prismatische Krystalle oder Täfelchen von rhomboidischem Umriss. Die Farbe derselben ist hellgelb, und steigert sich mit zunehmender Dicke bis orangegelb. Sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in heissem Benzol leicht löslich. Mit wässeriger Kalilauge übergossen, lösen sie sich sofort nicht, nach einiger Zeit werden die Krystalle braun, während die Flüssigkeit eine kirschrothe Färbung annimmt, die endlich nach dem Verschwinden der Krystalle braun wird. Säuren fällen dann amorphe Flocken.

Die Substanz lässt ihren Schmelzpunkt nicht gut erkennen, da sie zum Theil sublimirt, während der Rückstand sich stark braun färbt. Beim schnellen Erhitzen trat bei 163° C. das Schmelzen ein.

Beim Trocknen bei 100° tritt kein Gewichtsverlust ein.

0·2865 *g* luftrockener Substanz gaben 0·7281 *g* Kohlendioxyd und 0·0975 *g* Wasser.

0·2803 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7399 *g* Kohlen dioxyd und 0·1059 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4$
C	69·31	69·75	69·42
H	3·78	4·07	4·13

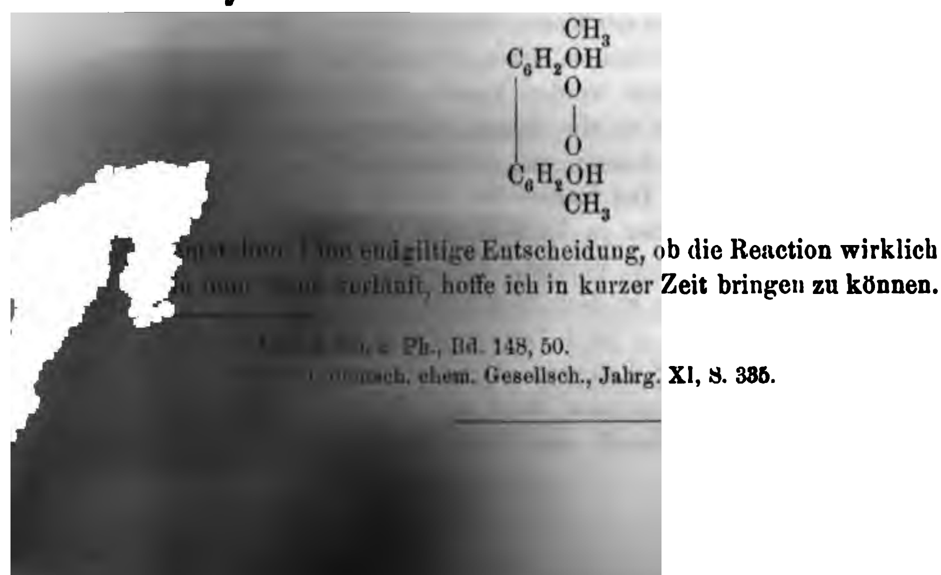
Der Körper zeigt vollkommen die Eigenschaften eines Chinons. Seine heiss concentrirte alkoholische wird auf Zugabe einer weingeistigen Lösung des Tetraoxyditolyls sofort dunkelroth und scheidet nach dem Erkalten die oblongen, violetten Blättchen des oben beschriebenen Chinhydrons ab.

Bringt man 0·4056 *g* dieses Chinons mit 0·3687 *g* Resorcin in kochendem Benzol gelöst zusammen, so erscheinen nach dem Erkalten rothbraune, nach dem Trocknen metallisch glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 86° C. Diese Krystalle blieben nach wochenlangem Liegen an der Luft unverändert; dennoch ist diese Substanz sehr leicht zerlegbar, sie lässt sich aus Benzol nicht ohne partielle Zersetzung umkrystallisiren. Mit Wasser oder kaltem Alkohol übergossen, wird sie sogleich in die Componenten gespalten, indem Resorcin in Lösung geht, während das gelbe Chinon zurückbleibt.

Die Reaction, der zufolge Toluhydrochinon das Chinhydron des Tetraoxyditolyls lieferte, verläuft insoferne glatt, als neben dem Product und noch unverändertem Toluhydrochinon, das aus dem wässerigen, sauren Filtrat nach Zugabe von schwefliger Säure durch Ausschütteln mit Äther wieder gewonnen wurde, nur eine geringe Menge einer phenolartigen, in farblosen Nadeln krystallisirenden Substanz nachgewiesen werden konnte. Dieselbe wurde durch Verdünnen des Oxydationsgemisches sogleich nur unvollständig gefällt und schied sich erst nach mehrtägigem Stehen des sauren Filtrates mit einer nicht unbedeutenden Menge des blauen Chinhydrons als deutlich krystallinischer Niederschlag ab. Nach dem Lösen desselben in heissem Weingeist krystallisirte beim Erkalten zuerst das Chinhydron aus. Die alkoholische Mutterlauge wurde, um sie vollständig vom Chinhydron zu befreien, mit wenig Zinkstaub erwärmt. Das alkoholische Filtrat gab nach dem Verdünnen mit Wasser einen weissen Niederschlag, der durch Lösen in verdünntem heissen Weingeist in Form von farblosen Nadeln erhalten werden konnte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren stellen sie eine lockere, farblose, gut krystallisirte Masse dar, die in Wasser ganz unlöslich, in Weingeist aber sehr leicht löslich ist. Der Körper löst sich in Kalilauge ohne Farbenänderung, ist aber in kohlensauren Alkalien unlöslich. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt er sich vorübergehend kirschroth. Bei 100° getrocknet, verlor er 10·1 Percent Wasser, und gab dann bei der Analyse 74·92 Percent Kohlenstoff und 4·73 Percent Wasserstoff. Dieses Ergebniss führt zur Formel C_5H_4O, für welche sich der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu 75 Per-

cent, respective 5 Percent ergibt. Der gefundene Wassergehalt stimmt mit der Zusammensetzung $C_{10}H_8O_2 + H_2O$ überein (1 Mol. Wasser berechnet 10·1 Percent). Bei der Destillation mit Zinkstaub bildet sich ein flüssiger, selbst in der Kältemischung flüssig bleibender Kohlenwasserstoff. Leider gestattete die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Materials keine nähere Untersuchung.

Nach den Erfahrungen, die über die Wirkung eines Gemisches von Braunstein und starker Schwefelsäure auf Benzol nach den Versuchen von Carius [1] vorliegen, ist es auffallend, dass die Reaction in diesem Falle, wo allerdings die grosse Menge Eisessigs und die niedere Temperatur mässigend wirken, nach der Bildung des ersten Oxydationsproductes des Tetraoxyditolyls stehen bleibt. Es dürfte diess dadurch bedingt sein, dass eben dieser Körper, den ich wegen seiner dem Chinhydron analogen Reactionen als solches bezeichnet habe, auch als cedriretartig constituirtes Product aufgefasst werden kann. Hienach würden durch die Reaction zunächst nach der von A. W. Hofmann gegebenen Erklärung der Bildung des Cedrirets [2] zwei Wasserstoffatome der Hydrooxylgruppen oxydirt, indem ein Körper zu Stande käme, der nach Gräbe's Auffassung der Chinhydrone mit dem Chinhydron des Hydrotoluchinons identisch sein müsste. Im weiteren Verlaufe der Reaction müsste unter Austritt zweier Wasserstoffatome aus den Benzolkernen das Ditolylderivat



$$\begin{array}{l} \quad CH_3 \\ C_6H_2OH \\ \quad O \\ \quad | \\ \quad O \\ C_6H_2OH \\ \quad CH_3 \end{array}$$

... endgiltige Entscheidung, ob die Reaction wirklich ... verläuft, hoffe ich in kurzer Zeit bringen zu können.

[1] ... Ph., Bd. 148, 50.

[2] ... deutsch. chem. Gesellsch., Jahrg. XI, S. 335.

Notizen über das Caffeïn

von

Dr. Robert Leipen.

(Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag, Prof. Dr. Maly.)

I. Oxydation des Caffeïns durch Ozon.

Über Anrathen des Herrn Prof. Dr. Maly habe ich die Einwirkung von Ozon auf Caffeïn untersucht, einerseits mit Rücksicht auf das Verhalten der in nahem Zusammenhange damit stehenden Harnsäure, welche nach den Versuchen von Gorup-Besanez[1] durch Ozon unter Entstehung von Allantoin und Harnstoff glatt oxydirt wird, anderseits mit Rücksicht auf die zahlreichen anderen Oxydationsversuche mit Caffeïn, welche sämmtlich in sauerer Lösung vorgenommen worden waren, wie die mit Salpetersäure, Chlor und Bromwasser, Chromsäuremischung und schliesslich Salzsäure mit Kaliumchlorat.

Die Ausführung des Versuches geschah in folgender Weise:

Das aus einem grossen Gasometer strömende Sauerstoffgas wurde nach dem Trocknen mittels der stillen elektrischen Entladung in einer Siemens'schen Röhre ozonisirt und durch zwei hinter einander angebrachte Drechsel'sche Waschflaschen geleitet, welche das Caffeïn in Wasser suspendirt enthielten.

Die Verbindungen wurden mit Gyps, Kork und Glasröhren hergestellt, und die Reaction als beendet angesehen, sobald in den vorgelegten Flaschen alles in Lösung gegangen war. Bei Anwendung von 2—3 *g* Caffeïn pflegte dies nach ungefähr 24stündiger Einwirkung zu erfolgen.

[1] Gorup-Besanez, Ann. 110, S. 94.

Die erhaltene Lösung, auf dem Wasserbade bei niederer Temperatur eingeengt, schied beim Abkühlen dünne Krystallblätter ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser die Eigenschaften des Cholesterophans (Dimethylparabansäure) zeigten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 145°—146°; mit Chlorcalcium und Ammoniak erwärmt gab ihre Lösung einen Niederschlag von Calciumoxalat. Bleizucker mit Ammoniak fällte Bleioxalat.

Bei der Verbrennung ergaben 0·2320 *g* Substanz 0·3553 CO_2 und 0·0912 H_2O.

	Berechnet für $C_5O_3N_2H_6$	Gefunden
C_5	42·2	41·8
H_6	4·2	4·4

Nachdem dies festgestellt war, wurde die Flüssigkeit zur Entfernung der noch vorhandenen Quantität der Dimethylparabansäure mit Äther ausgeschüttelt, und die wässerige Flüssigkeit weiter eingedunstet. Das Auftreten der Dimethylparabansäure machte es wahrscheinlich, dass der ganze Oxydationsvorgang ähnlich wie bei der Oxydation des Caffeïns mit Chromsäure verläuft; nur war zu prüfen, ob der nach Abspaltung des Cholesterophans verbleibende Rest auch hier in Kohlendioxyd, Ammoniak und Methylamin zerfiel, oder in dem Reactionsproduct Methylharnstoff als solcher vorhanden war.

Ein Theil der Lösung wurde daher zur Abscheidung etwa vorhandenen Methylharnstoffes mit Salpetersäure, ein anderer mit Oxalsäure versetzt; es entstand nur mit dem letzteren Reagens eine Fällung, welche jedoch kein Harnstoffoxalat, sondern ein aus dem in der Flüssigkeit noch vorhandenen, unzersetzten Caffeïn und Oxalsäure gebildetes Salz war, auf welches ich später noch zurückkommen werde.

Dagegen konnte durch Fällung mit Platinchlorid ein Niederschlag erhalten werden. Der durch Umkrystallisiren gereinigte, leichter lösliche Theil desselben erwies sich bei einer Platinbestimmung als Methylaminplatinchlorid.

0·3769 *g* Platindoppelsalz gaben nach dem Glühen 0·1575 *g* Platin.

Berechnet für $[N(CH_3)H_3Cl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt......41·3%	41·8%

Aus dem in Wasser schwerer löslichen Theile, dessen Menge ziemlich gering war, konnte Ammoniumplatinchlorid nur in der Weise analysenrein dargestellt werden, dass das Platindoppelsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, der Salmiak von beigemengtem Methylaminchlorhydrat durch Waschen mit kleinen Mengen Alkohol befreit und wieder in das Platindoppelsalz verwandelt wurde.

0·1471 *g* Platindoppelsalz gaben nach dem Glühen 0·0651 *g* Platin.

Berechnet für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt......43·9%	44·3%

Ausser den bisher angeführten Reactionsproducten tritt auch Kohlendioxyd auf, das in dem Gase nach dem Durchgange durch die Caffeïnlösung mit Barytwasser nachgewiesen wurde.

Dass das Ammoniak in so geringer Menge vorgefunden wurde, könnte seinen Grund in einer partiellen Oxydation desselben durch das Ozon haben, denn die Caffeïnlösungen reagirten nach dem Behandeln mit Ozon immer sauer und gaben, nachdem sie concentrirt worden waren, mit Eisenvitriol und Schwefelsäure die Salpetersäurereaction auch dann, wenn zwischen den Ozonisator und die Absorptionsgefässe eine Röhre mit Bleisuperoxyd eingeschaltet wurde, um das eventuell aus dem dem Sauerstoff beigemengten Stickstoff entstehende Stickstoffdioxyd zurückzuhalten.

Bei einem in gleicher Weise mit Wasser allein angestellten Versuche gab dasselbe nach zehnstündigem Durchleiten des ozonisirten Sauerstoffes, nach dem Verdunsten unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge, keine Salpetersäurereaction mit Eisenvitriol und Schwefelsäure.

Die Oxydation des Caffeïns mit Ozon geht somit in ganz gleicher Weise vor sich, wie jene mit Kaliumchromat und Schwefelsäure, indem als Reactionsproducte Dimethylpara-

bansäure, Ammoniak, Methylamin und Kohlendioxyd entstehen.[1]

Schliesslich sei noch eines Versuches Erwähnung gethan, der in analoger Weise mit Theobromin durchgeführt wurde. Die Einwirkung des Ozons geht hier aber so langsam vor sich, dass selbst nach circa 100stündigem Durchleiten des ozonisirten Sauerstoffes 1 *g* Theobromin zum grossen Theile unverändert geblieben war.

Durch eine qualitative Reaction mit Calciumchlorid und Ammoniak konnte auch hier die Entstehung einer Parabansäure constatirt werden.

II. Oxalsaures Caffeïn.

Es wurde bereits erwähnt, dass ich aus einer caffeïnhältigen Lösung durch Oxalsäure eine krystallinische Abscheidung erhalten hatte, deren Oxalsäuregehalt auf ein Caffeïnoxalat

$$(C_8H_{10}N_4O_2)_2H_2C_2O_4$$

schliessen liess.

Die Entstehung desselben in einer verhältnismässig verdünnten Lösung schien mir im Gegensatze zu stehen zu den Beobachtungen, welche Schmidt[2] an den Caffeïnsalzen der anorganischen und der Fettsäuren machte, welche durch Wasser insgesammt in ihre Componenten zerlegt werden.

Ich stellte daher das Oxalat aus Caffeïn und Oxalsäure her, und machte einige Versuche über die Beständigkeit dieser Verbindung.

Übergiesst man Caffeïn mit einer kalt bereiteten Oxalsäurelösung in geringem Überschusse und erhitzt, so erhält man in der Wärme eine klare Lösung, die beim Abkühlen farblose Krystallnadeln abscheidet, welche nach dem Waschen mit kaltem Wasser reines oxalsaures Caffeïn sind.

---

[1] Maly und Hinteregger, diese Berichte, Bd. 83, II. Abth., Jänner 1881, oder Monatshefte für Chemie, II, 138.

[2] Schmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 815.

Die Beständigkeit dieses Salzes wurde einerseits durch wiederholtes bis siebenmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, anderseits auch dadurch geprüft, dass eine Quantität des Salzes (bei Gelegenheit der Löslichkeitsbestimmung) mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge von Wasser behandelt, die Lösung eingedunstet und im Rückstande der Oxalsäuregehalt durch Fällung als Calciumoxalat bestimmt wurde. Das Resultat dieser Analyse (7) beweist, dass auch durch kaltes Wasser dem Salze die leichter als Caffeïn lösliche Oxalsäure nicht entzogen wird.

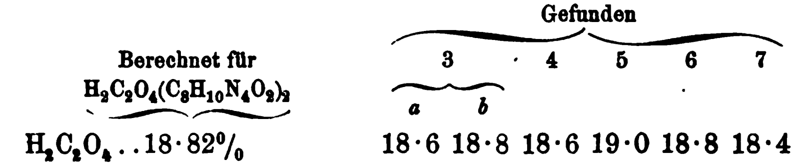
Die analytischen Belege sind im Folgenden zusammengestellt.

Die Oxalsäurebestimmungen wurden mit Calciumacetat in neutraler Lösung ausgeführt, um einer eventuellen Zersetzung des Caffeïns in alkalischer Lösung vorzubeugen; doch kann man auch (wie Analyse 3*a* beweist) die Oxalsäure unter Zusatz von Phenolphtalein mit Lauge titriren.

1. 0·2765 *g* Salz (zweimal umkrystallisirt) gab 0·4611 *g* CO_2 und 0·1209 *g* H_2O.
2. 0·3021 *g* Salz (siebenmal umkrystallisirt) gab 0·4988 *g* CO_2 und 0·1251 *g* H_2O.

	Berechnet für $(C_8H_{10}N_4O_2)_2H_2C_2O_4$	Gefunden 1	Gefunden 2
C	45·2%	45·4%	45·0%
H	4·6%	4·8%	4·6%

3. 0·4700 *g* Salz (nur mit Wasser gewaschen) brauchten zur Neutralisirung 6·5 cm^3 Natronlauge, entsprechend 0·08738 Oxalsäure (*a*) und gaben sodann 0·098 $CaCO_3$ = 0·0882 *g* Oxalsäure (*b*).
4. 0·3525 *g* Salz (zweimal umkrystallisirt) gab 0·727 *g* $CaCO_3$ = 0·6543 *g* $C_2H_2O_4$.
5. 0·2226 *g* Salz (dreimal umkrystallisirt) gab 0·047 *g* $CaCO_3$ = 0·0423 *g* $C_2H_2O_4$.
6. 0·3788 *g* Salz (siebenmal umkrystallisirt) gab 0·0790 *g* $CaCO_3$ = 0·0711 *g* $C_2H_2O_4$.
7. 0·350 *g* Salz (Rückstand einer eingedunsteten kalt gesättigten Lösung) gab 0·0716 *g* $CaCO_3$ = 0·06444 *g* $C_2H_2O_4$.



Berechnet für $H_2C_2O_4(C_8H_{10}N_4O_2)_2$	Gefunden					
	3		4	5	6	7
	a	b				
$H_2C_2O_4$..18·82%	18·6	18·8	18·6	19·0	18·8	18·4

Bei einer Löslichkeitsbestimmung hinterliessen 21·45 *g* der bei 18° gesättigten Lösung 0·350 *g* Rückstand. Daher lösen 100 *g* Wasser bei 18° 1·65 *g* Caffeïnoxalat.

Nach den angeführten Belegen erscheint somit sichergestellt, dass das oxalsaure Caffeïn eine ganz ausnahmsweise Beständigkeit gegen die Zersetzung durch Wasser und somit ein von den Salzen der anorganischen und der Fettsäuren vollständig abweichendes Verhalten aufweist.

X. SITZUNG VOM 11. APRIL 1889.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 9. April d. J. erfolgten Ableben des ausländischen Ehrenmitgliedes dieser Classe, Herrn Professor Michel Eugène Chevreul in Paris.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VIII (October 1888) des XCVII. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte, ferner das Heft II (Februar 1889) des X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. L. Boltzmann übersendet zwei im chemischen Universitätsinstitute zu Graz ausgeführte Untersuchungen:

1. „Zur Constitution der Chinaalkaloide" (V. Mittheilung), von Prof. Dr. Zd. H. Skraup und Dr. J. Würstl;
2. „Die Halogenquecksilbersäuren," von G. Neumann.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Wahrscheinlichkeiten im Gebiete der aus den vierten Einheitswurzeln gebildeten complexen Zahlen."

Herr Prof. Dr. M. Nencki in Bern übersendet folgende zwei Arbeiten aus seinem Laboratorium:

1. „Die Prüfung der käuflichen Reagentien zur Elementaranalyse auf ihre Reinheit," von Prof. M. Nencki.
2. „Über einige aldehydische Condensationsproducte des Harnstoffs und den Nachweis des letzteren," von Dr. Ernst Lüdy.

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über die Entdeckung eines Kometen am 31. März durch Herrn Barnard am Lick Observatory in Californien, dessen Elementarsystem an der k. k. Wiener Sternwarte von Dr. J. v. Hepperger ermittelt und durch das Circular Nr. LXVIII der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften veröffentlicht wurde.

Der Vorsitzende, Herr Prof. Stefan, überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Diffusion von Säuren und Basen gegen einander."

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten, und zwar:

1. „Über trocknende Ölsäuren" (VIII. Abhandlung), von K. Hazura.
2. „Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat" (III. Abhandlung), von A. Grüssner und K. Hazura.

Herr Prof. Dr. Franz Toula von der k. k. technischen Hochschule überreicht eine von Herrn Nikolaus Karakasch in St. Petersburg an ihn gelangte Abhandlung:
„Über einige Neocomablagerungen in der Krim."

Herr Dr. Richard R. v. Wettstein, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Beitrag zur Flora des Orients. Bearbeitung der von Dr. A. Heider 1885 in Pamphylien und Pisidien gesammelten Pflanzen."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Luvini, Jean, Contribution à la Météorologie électrique. Turin, 1888; 8°.

Peyraud, H., L'immunité par les Vaccins chimiques. Prévention de la rage par le Vaccin tanacétique ou le Chloral. Paris, 1888; 8°.

Über trocknende Ölsäuren

(VIII. Abhandlung)

von

K. Hazura.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

Die Untersuchungen, über deren Resultate ich berichten will, schliessen sich an jene an, welche die Aufklärung der Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren der wichtigsten trocknenden Öle zum Gegenstande hatten. Es ist mir auch gelungen, mit Hilfe der in der IV. Abhandlung über trocknende Ölsäuren angegebenen Methode[1] die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Sonnenblumenöls, über welches bis in die letzte Zeit wenig bekannt war, zu ergründen.

Der letzte, der sich mit der Untersuchung des Sonnenblumenöls beschäftigte, war J. Spüller. Er bestimmte die chemischen Constanten desselben. Da es nun wünschenswerth ist, solche Bestimmungen mit Sonnenblumenölen verschiedener Provenienz durchzuführen, so habe ich diese Bestimmungen zum Theile wiederholt und Zahlen gefunden, welche mit den von Spüller gefundenen übereinstimmen.

Das Öl, welches meiner Untersuchung zu Grunde gelegt wurde, habe ich von der Firma Röder in Wien bezogen, mit der Versicherung, dass dasselbe unverfälscht sei. Es war lichtbraun gefärbt, dünnflüssig, und gab, nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

---

[1] Monatshefte für Chemie 1887, S. 260.

0·2355 *g* Substanz gaben 0·6545 *g* Kohlensäure und 0·2338 *g* Wasser, entsprechend 0·1785 *g* Kohlenstoff und 0·02599 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen

C .... 75·76
H .... 11·04

Die Jodzahl fand ich etwas höher als Spüller. Das Mittel einiger, untereinander gut stimmenden Bestimmungen war 134·5.

Die Verseifungszahl wurde zu 191·3, 191·9, 191·7, im Mittel zu 191·6 gefunden.

Die Bestimmung der flüssigen, ungesättigten Fettsäuren nach der Methode von Oudemans ergab 92·5% derselben.

Behufs Darstellung der flüssigen Fettsäuren wurde das Sonnenblumenöl mit verdünntem alkoholischen Kali verseift, die Kaliseife in viel Wasser eingetragen, die Lösung mit Essigsäure neutralisirt und mit Bleizucker gefällt. Geschieht die Fällung in einer etwa 40—50° C. warmen Lösung, so ballt sich das Bleisalz beim energischen Umrühren zu einem Klumpen zusammen, welcher sich leicht aus der Flüssigkeit herausheben lässt.

Das Bleisalz wurde, nachdem es durch Pressen zwischen reinen Holzplatten von anhängender Flüssigkeit befreit worden war, mit Äther extrahirt, und aus dem in Äther löslichen Antheile die flüssigen Fettsäuren mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden.

Oxydation der flüssigen Fettsäuren.

Die Oxydation der flüssigen Fettsäuren des Sonnenblumenöls geschah in derselben Weise, wie sie in früheren Abhandlungen beschrieben wurde. Aus 120 *g* flüssiger Fettsäure erhielt ich 52 *g* in Wasser unlöslicher Oxyfettsäuren. Dieselben wurden nach dem Trocknen auf Thonplatten mit Äther extrahirt und der in Äther unlösliche Antheil, welchen ich *A* nennen will, aus Alkohol umkrystallisirt. Behufs Feststellung der in *A* vorhandenen Oxyfettsäuren wurden 10 *g* der aus Alkohol erhaltenen Krystallisation von *A* durch Auskochen mit Wasser in einzelne Fractionen zer-

legt. Es stellte sich heraus, dass fast die gesammten 10 *g* in Lösung gingen, nur einige Zehntelgramm erwiesen sich als in Wasser unlöslich.

Die aus den wässerigen Auskochungen herausfallenden Krystallisationen wurden abfiltrirt und, nachdem sie lufttrocken geworden waren, deren Schmelzpunkt bestimmt.

Die erste bis inclusive die 5. Fraction schmolzen bei 160° C., die 6. Fraction bei 168° C., die 7., 8., 9. und 10. bei 173—175° C.

Was die Krystallform der einzelnen Fractionen betrifft, so zeigten die Fractionen 1 bis inclusive 6 unter dem Mikroskope die charakteristischen Nadeln der Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2\,(OH)_4$, während die Fractionen 7 bis inclusive 10 aus mikroskopisch kleinen warzenförmigen Krystallen bestanden.

Zur weiteren Untersuchung wurden die Fractionen 1—6, welche zusammen etwa 7 *g* wogen, vereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltene Krystallisation schmolz, nachdem sie lufttrocken geworden war, bei 160—162° C. und gab bei der Analyse die Säurezahl 164·2 und folgende Zahlen:

0·2584 *g* Substanz gaben 0·5847 *g* Kohlensäure und 0·2407 *g* Wasser, entsprechend 0·1595 *g* Kohlensäure und 0·0267 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen

		Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2\,(OH)_4$
C	61·71	62·07
H	10·35	10·34

Aus der Säurezahl wurde das Molekulargewicht zu 344·7 berechnet.

Aus diesen Analysenresultaten kann man mit Gewissheit folgern, das die Fractionen 1 bis inclusive 6 aus Sativinsäure bestehen, deren Schmelzpunkt durch minimale Verunreinigungen herabgedrückt ist.

Auch die Fractionen 7 bis inclusive 10, welche zusammen 2 *g* wogen, wurden vereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigten auch jetzt unter dem Mikroskope kleine warzen-

förmige Krystalle und [illegible] die Krystallformen der Sativinsäure. Da nun die Säurezahl zu [illegible] gefunden und daraus das Moleculargewicht zu 344 [illegible] berechnet wurde, so lag die Vermuthung nahe, dass eine mit der Sativinsäure isomere Oxyfettsäure vorlag. Ich wollte mich jedoch der mühevollen Arbeit unterwerfen und grössere Mengen dieser Säure behufs weiterer Untersuchung darzustellen, als es mir auf folgende Weise gelang, ihre Identität mit Sativinsäure zu constatiren.

Wenn man die fragliche Säure zuerst in der zur Lösung nothwendigen Menge heissen Eisessigs löst und so viel heisses Wasser hinzufügt, bis eine Trübung entsteht, weiters so viel Eisessig hinzufügt, bis die Trübung wieder verschwindet, so erhält man, wenn die Lösung einige Tage an einem ruhigen Orte stehen gelassen wird, schöne perlmutterglänzende Krystalle, welche unter dem Mikroskope die charakteristische Krystallform der Sativinsäure zeigten[1].

Der in Wasser unlösliche Antheil der aus Alkohol erhaltenen Krystallisation von *A*, etwa $\frac{1}{2}$ *g* dem Gewichte nach, wurde abermals aus Alkohol umkrystallisirt, und zeigte unter dem Mikroskope die rhombischen Tafeln der Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$. Da auch der Schmelzpunkt der lufttrockenen Krystalle zu 137° C. gefunden wurde, so war es zweifellos, dass dieser in Wasser unlösliche Antheil der aus Alkohol erhaltenen Krystallisation von *A* mit Dioxystearinsäure identisch ist.

Die alkoholischen Mutterlaugen, welche beim Umkrystallisiren von *A* erhalten wurden, gaben, nachdem sie concentrirt wurden, abermals eine Krystallisation, welche sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge von Dioxystearinsäure und Sativinsäure erwies. Auch der Schmelzpunkt und die Säurezahl dieser Krystallisation wiesen darauf hin, dass ein Gemenge der

[1] Ich habe mich durch vielfache Krystallisationsversuche überzeugt, dass man nur dann die charakteristischen Krystalle der Sativinsäure mit Sicherheit erhält, wenn man nach der oben angegebenen Weise umkrystallisirt. Nimmt man als Lösungsmittel Wasser, Alkohol oder ein Gemisch beider, so fällt die Sativinsäure gleich beim Abkühlen heraus und erscheint sehr oft undeutlich krystallisirt, namentlich dann, wenn sie geringe Verunreinigungen enthält.

genannten Säuren vorlag. Der Schmelzpunkt war nicht scharf, bei 133° C. fing die Masse an zu schmelzen, war aber erst bei 150° C. klar und durchsichtig. Die Säurezahl wurde zu 173·8 gefunden, lag demnach in der Mitte zwischen den Säurezahlen der Sativinsäure 160·9 und der Dioxystearinsäure 177·2.

Der in Äther lösliche Antheil des in Wasser unlöslichen Oxydationsproductes von *A* hinterblieb nach dem Verdunsten des Äthers als ein dickflüssiges Öl, welches 4 *g* wog und aus welchem sich nach längerer Zeit eine geringe Menge eines festen Körpers ausschied. Dieser feste Körper wurde durch Absaugen auf Thonplatten von dem Öl getrennt. Er wog $^1/_{10}$ *g* und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt bei 124° C., war also wahrscheinlich Dioxystearinsäure, deren Schmelzpunkt durch eine Verunreinigung herabgedrückt war.

Die von den in Wasser unlöslichen Oxyfettsäuren abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ätzkali neutralisirt, auf dem Wasserbade starkt eingeengt und abermals mit Schwefelsäure angesäuert. Es fiel eine feste Säure heraus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser von noch anhängenden niederen Fettsäuren befreit wurde und dann den Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften der Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ zeigte.

Bromirung der flüssigen Fettsäuren.

Um weitere Anhaltspunkte für die Zusammensetzung der flüssigen Fettsäuren des Sonnenblumenöls zu erhalten, habe ich dieselben in Eisessig gelöst und die für $C_{18}H_{32}O_2$ berechnete Menge Brom (4 Atome) hinzugefügt.

Das feste Bromproduct, welches nach dem Erkalten des Reactionsgemisches herausfiel, wurde wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. Es resultirte schliesslich in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 113—114° C. schmolzen und nach dem Trocknen unter der Luftpumpe über Kalk folgende Zahlen gaben:

0·5892 *g* Substanz gaben 0·7341 *g* Bromsilber, entsprechend 0·3123 *g* Brom.

In 100 Theilen

	Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2Br_4$
Br. ... 53·00	53·33

Demgemäss ist das erhaltene feste Bromproduct als Linolsäuretetrabromid anzusehen.

Zusammenfassung der Resultate.

Wenn man die bei der Oxydation und Bromirung der flüssigen Fettsäuren des Sonnenblumenöls erhaltenen Resultate überblickt, so ergibt sich daraus, dass das Sonnenblumenöl der Hauptsache nach aus den Glyceriden der

Linolsäure .... $C_{18}H_{32}O_2$ und der
Ölsäure .... $C_{18}H_{34}O_2$ besteht.

Da die Ölsäure nur in geringer Menge vorhanden sein kann, so ist die flüssige Fettsäure des Sonnenblumenöls wohl das geeignetste Material zum Studium der Linolsäure.

Schliesslich sage ich Herrn k. k. Oberlieutenant L. Eberle für seine thatkräftige Unterstützung bei Ausführung der vorstehenden Untersuchung meinen verbindlichsten Dank.

Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat

(III. Abhandlung)

von

A. Grüssner und K. Hazura.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

Um weitere Beweise für die Richtigkeit der Regel für das Verhalten ungesättigter Fettsäuren gegen Kaliumpermanganat[1] zu erhalten, haben wir Versuche mit Brassidinsäure $C_{22}H_{42}O_2$ und Ricinelaïdinsäure $C_{18}H_{33}O_2(OH)$ angestellt und erlauben uns, in dieser Abhandlung über die erhaltenen Resultate zu berichten.[2]

Oxydation der Brassidinsäure.

Die Brassidinsäure stellten wir durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ folgendermassen dar:

In geschmolzene Erucasäure, welche mit verdünnter Salpetersäure versetzt war, wurde nach und nach Natriumnitrit eingetragen und das erhaltene Product einigemale im Wasser umgeschmolzen und dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Da uns einige Vorversuche lehrten, dass die Oxydation alkalischer Lösungen von Brassidinsäure durch Lösungen von Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur sehr unvollständig ist, so haben wir uns genöthigt gesehen, bei Temperaturen von 80° C. zu oxydiren. Sonst wurde unter denselben Bedingungen gearbeitet, wie bei der Oxydation der Erucasäure.

---

[1] Monatshefte für Chemie 1887. S. 260.

[2] Monatshefte für Chemie 1888. S. 947.

Nur unterliessen wir den Zusatz von schwefeliger Säure, da bei der Oxydation der Brassidinsäure keine Gefahr vorhanden war, dass die Oxydation zu weit gehen würde, wie wir dies bei Erucasäure erfahren hatten. Aus 20*g* Brassidinsäure erhielten wir 15*g* eines in Wasser schwer löslichen Oxydationsproductes, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt von 98 bis 99° C. hatte und der Analyse unterworfen, folgende Zahlen gab:

I. 0·2183*g* Substanz gaben 0·5654*g* Kohlensäure und 0·2335*g* Wasser, entsprechend 0·1542*g* Kohlenstoff und 0·02594*g* Wasserstoff.

II. 0·2279*g* Substanz gaben 0.5892*g* Kohlensäure und 0·2441*g* Wasser, entsprechend 0·1607*g* Kohlenstoff und 0·02712*g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:			Berechnet für $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$
	I.	II.	
C.	70·64	70·55	70·97
H.	11·88	11·90	11·83

Die Säurezahl wurde zu 152·0 gefunden und daraus das Molekulargewicht von 368·4 berechnet.

Auch diese Zahl stimmt für eine Säure der Zusammensetzung $C_{22}H_{42}O_2(OH)_2$, welche das Molekulargewicht von 372 hat.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass die Brassidinsäure aus alkalischen Lösungen von Kaliumpermanganat zwei (OH)-gruppen addirt und eine gesättigte Dioxyfettsäure gibt, welcher wir den Namen Isodioxybehensäure beilegen wollen.

Eigenschaften der Isodioxybehensäure.

Die Isodioxybehensäure schmilzt bei 98 bis 99° C., ist unlöslich im Wasser und Petroleumäther, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in warmem Benzol, Chloroform, Eisessig und Toluol, leicht löslich in heissem Alkohol. Sie krystallisirt aus verdünnten alkoholischen Lösungen in mikroskopisch kleinen, rhombischen Tafeln.

Ihre Alkalisalze sind leicht zu erhalten, w[illegible]
Lösung der Säure mit Alkali genau neutralis[illegible]

eindampft und das erhaltene Salz aus verdünntem Alkohol oder aus Wasser umkrystallisirt. Das Kalisalz ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Aus dem Kalisalze kann man durch Versetzen seiner wässerigen Lösung mit löslichen, neutralen Salzen die Salze der Erdalkalien und Schwermetalle als flockige, im Wasser unlösliche Niederschläge erhalten.

Oxydation der Ricinelaïdinsäure.

Behufs Darstellung der Ricinelaïdinsäure wurde reine Ricinusölsäure mit wenig Salpetersäure versetzt und in diese Mischung unter Erwärmen 10 Minuten hindurch salpetrige Säure eingeleitet. Das erhaltene Reactionsproduct wurde dann in kaltes Wasser eingestellt und aus Alkohol umkrystallisirt.

12*g* der so dargestellten, reinen Ricinelaïdinsäure wurden unter den gewöhnlichen Verhältnissen bei Zimmertemperatur in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Sie gaben bei der üblichen Aufarbeitung 9*g* eines in Wasser unlöslichen Oxydationsproductes, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe gab das Oxydationsproduct bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2210*g* Substanz gaben 0·5225*g* Kohlensäure und 0·2178*g* Wasser, entsprechend 0·1425*g* Kohlenstoff und Wasserstoff.

II. 0·2582*g* Substanz gaben 0·6100*g* Kohlensäure und 0·2560*g* Wasser, entsprechend 0·1664*g* Kohlenstoff und 0·02844*g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:		Berechnet für $C_{18}H_{33}O_2(OH)_3$
I.	II.	
C. 64·85	64·73	65·06
H. 10·95	11·07	10·84

Demnach addirt die Ricinelaïdinsäure bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit einer Lösung von Kaliumpermanganat zwei (OH)-gruppen unter Bildung einer Trioxystearinsäure, welche mit den beiden Trioxystearinsäuren, die wir seinerzeit[1] bei der

[1] Monatshefte für Chemie 1888. S. 475.

Oxydation der Recinusölsäure erhalten haben, isomer ist. Wir wollen ihr den Namen β-Isotrioxystearinsäure beilegen, während wir die bei 110 bis 111° C. schmelzende Isotrioxystearinsäure von nun an als α-Isotrioxystearinsäure ansprechen wollen.

Eigenschaften der β-Isotrioxystearinsäure.

Sie schmilzt bei 114 bis 115° C., ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in heissem Wasser, kaltem Benzol, Toluol, Chloroform, Äther und Petroleumäther, leicht löslich in Eisessig, Alkohol und heissem Benzol. Aus letzterem krystallisirt sie in rhombischen, an den Ecken gewöhnlich abgestumpften Prismen. Aus verdünntem Eisessig krystallisirt die β-Isotrioxystearinsäure in langen Nadeln, welche aber denselben Habitus besitzen, wie die aus Benzol erhaltenen Prismen. Aus verdünntem Alkohol kann man die Säure in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten, die sich unter dem Mikroskope aus rhombischen Prismen, mit abgestumpften Ecken bestehend erweisen.

Was die Salze dieser Säure betrifft, so gilt für dieselben im wesentlichen dasselbe, wie für die Salze der Isodioxybehensäure. Die Alkalisalze sind im Wasser löslich und können krystallisirt erhalten werden, die übrigen Salze werden aus den Alkalisalzen durch Fällung mit löslichen Salzen als amorphe Niederschläge erhalten.

Wenn wir die in dieser Abhandlung mitgetheilten Resultate überblicken, so ergibt sich, dass die Brassidinsäure und Ricinelaïdinsäure bei Oxydation mit Kaliumpermanganat der Regel folgen, welche der eine von uns vor etwa zwei Jahren aufgestellt hat. Diese beiden Säuren reihen sich in dieser Beziehung an die Ölsäure, Linolsäure, die beiden Linolensäuren, die Undecylensäure, Erucasäure und die Ricinusölsäure an.

Über weitere Oxydationsversuche mit ungesättigten Säuren hoffen wir in Bälde berichten zu können.

Über einige aldehydische Condensationsproducte des Harnstoffes und den Nachweis des letzteren

von

Dr. Ernst Lüdy.

Aus dem Laboratorium des Prof. Nencki in Bern.

Es ist bekannt, dass die bisherigen Methoden zum qualitativen Nachweis von Harnstoff und zur quantitativen Bestimmung desselben in thierischen Flüssigkeiten in mancher Hinsicht der Vereinfachung und Vervollkommnung bedürfen. Was zunächst den qualitativen Nachweis betrifft, so hat z. B. Schiff[1] angegeben dass eine wässerige Lösung von Harnstoff mit drei Theilen concentrirter Furfurollösung und einigen Tropfen Salzsäure versetzt, sich allmählich purpurviolett färbt und dann zu einer braunschwarzen Masse erstarrt. Auch Harn gibt diese Färbung, allerdings als Mischfarbe zwischen Orange und Violett; die gleiche Färbung erhält man auch mit Allantoin. C. L. Bloxam[2] empfiehlt folgendes Verfahren, um Harnstoff in Flüssigkeiten nachzuweisen. Falls dieselben Salpetersäure enthalten, werden sie mit Chlorammonium, sonst mit Salzsäure versetzt, dann eingedampft und der Rückstand so lange erhitzt, als dicke, weisse Dämpfe entweichen; darnach löst man das Hinterbliebene in 1 bis 2 Tropfen Ammoniak, fügt Chlorbarium hinzu und erhält, wenn Harnstoff zugegen war, beim Reiben mit einem Glasstab

[1] Berl. Ber. 1877, S. 773.

[2] Berl. Ber. 1883, S. 2322 und Chem. news 47, 285.

eine krystallinische Fällung von Bariumcyanurat. Nimmt man $CuSO_4$ statt Chlorbarium, so scheiden sich nach einigen Minuten schön rothviolette Krystalle von Cuprammoniumcyanurat aus.

Beide Reactionen haben bei physiologisch-chemischen Untersuchungen wenig oder keine Anwendung gefunden. Um Harnstoff im Blute oder pathologischen Flüssigkeiten nachzuweisen, wird gewöhnlich die enteiweisste Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt, das alkoholische Filtrat verdunstet, das bei Anwendung von Harnstoff neben NaCl-Krystallen auch die rhombischen Nadeln enthalten soll, die durch Zusatz von HNO_3 in die sechsseitigen Tafeln des salpetersauren Harnstoffes verwandelt werden. Nicht in allen Fällen gelingt es jedoch, im Alkoholrückstand die rhombischen Nadeln des Harnstoffes zu erhalten, und auch hier sind Verwechslungen mit Natriumacetat, das auch in rhombischen Nadeln krystallisirt, möglich. Die meisten pathologischen Flüssigkeiten enthalten Alkalicarbonat, das ihre alkalische Reaction bedingt. Zur Entfernung des Eiweisses werden sie mit Essigsäure schwach angesäuert und das so entstandene Natriumacetat geht in den Alkohol über. In solchen Fällen wäre ein präciser Nachweis, dass die erhaltenen rhombischen Krystalle wirklich Harnstoff sind, von hohem Werthe. Wird aus Blut oder pathologischen Flüssigkeiten durch das mehrfache Gewicht absoluten Alkohols das Eiweiss ausgefällt, so erhält man allerdings im Alkoholextracte keine nadelförmigen Krystalle von Natriumacetat. Stehen aber nur geringe Mengen der zu untersuchenden Flüssigkeit zur Verfügung, so gelingt es nur in den seltensten Fällen, Harnstoffkrystalle rein zu isoliren, um z. B. damit die Schiff'sche Reaction anzustellen. Inwiefern sich dazu die Reaction von Bloxam eignet, darüber habe ich keine Erfahrung.

In den Liebig'schen Annalen hat Schiff[1] eine Reihe von Condensationsproducten aus Harnstoff und Aldehyden beschrieben, die in den meisten Fällen durch Austritt des aldehydischen Sauerstoffes mit 2 Wasserstoffen zweier verschiedener Harnstoffmoleküle entstehen. Diese Körper bilden sich sowohl bei directer Einwirkung der Aldehyde auf trockenen Harnstoff, als auch bei

---

[1] Ann. Chem. Pharm. Bd. 151, S. 186, Jahrg. 1869.

Anwendung von Harnstofflösungen. Schiff sagt, dass, wenn man die Körper in verdünntem Zustande und bei einer 100° nicht überschreitenden Temperatur auf einander einwirken lässt, sich Diureïde bilden, lasse man aber die Körper bei höherer Temperatur und in unverdünntem Zustande in Reaction treten, so bilden sich Triureïde, Tetraureïde und Hexaureïde. Da nun in der letzten Zeit verschiedene Aldehyde leichter erhältlich sind, so war es von Interesse, derartige Condensationsproducte darzustellen, indem in solche Form übergeführter Harnstoff leichter zu isoliren und vielleicht auch quantitativ zu bestimmen wäre.

Schon früher beobachtete Prof. Nencki, dass Formaldehyd, welcher jetzt nach den Arbeiten von Loew in concentrirter wässeriger Lösung leicht erhältlich ist, mit salzsäurehaltigen Lösungen von Harnstoff zusammengebracht, ein Condensationsproduct gibt, das sich als ein schneeweisser körniger Niederschlag abscheidet und sowohl in Wasser, als auch in Alkohol unlöslich ist. Auf seinen Wunsch wurde dieser Körper von Herrn Polikier untersucht, welcher fand, dass der Körper nach der Formel $C_2H_4N_2O$ zusammengesetzt ist, also $CO\left<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right>CH_2$-Methylenharnstoff ist. Leider ist die Bildung dieses Körpers nicht eine gleichmässige und hängt von der Concentration des Formaldehyds ab. So hat in einem Versuche Polikier fünf Kölbchen aufgestellt, wovon jedes circa eine einem Gramm Harnstoff entsprechende Menge frisch bereiteter Formaldehydlösung und 2 *ccm* 30-percentiger Salzsäure enthielt. Der Percentgehalt an reinem Formaldehyd wurde durch Überführung in das Hexamethylamin[1] ermittelt. Alle Kölbchen wurden gleichzeitig auf etwa 60° erwärmt, dann verkorkt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Nach kurzer Zeit wurde der Inhalt der Kölbchen trübe. Nach 24 Stunden wurden die Proben mit gleichen Mengen Wasser versetzt, die entstandenen Niederschläge von Methylenharnstoff mit Wasser und Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die von ihm erhaltenen Resultate veranschaulicht folgende Tabelle:

---

[1] Berl. Ber. 1883, S. 1333.

Harnstoff in g	CH_2O in cm^3	Concentration des CH_2O	Erhaltene Menge von Methylenharnstoff	Procente der Ausbeute
1·0840	36	4·60%	0·2880 g	22·13
0·9865	19	8·10	0·5142	43·50
0·9157	10	13·60	0·3450	31·33
1·2600	9	22·00	0·8725	57·70
1·3325	8	26·98	1·4460	90·45

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass je grösser die Concentration des Formaldehyds ist, desto grösser die Ausbeute. Sodann ist Methylenharnstoff in wässeriger Salzsäure ein wenig löslich; werden die Filtrate mit Soda neutralisirt, so trübt sich die Flüssigkeit und nach längerer Zeit entsteht ein merklicher Niederschlag von ausgefälltem Methylenharnstoff. Ferner muss die Formaldehydlösung möglichst frisch sein und auch kein Methylalkohol oder Aceton enthalten. Eine drei Wochen alte Lösung des Formaldehyds gab mit Harnstofflösung einen viel geringeren Niederschlag als eine frisch bereitete. Wird der Harnstoff nicht in fester Form angewendet, so ist es nöthig, die Lösung möglichst concentrirt zu haben.

Versuche, aus Harn mittelst Formaldehyd den Harnstoff vollkommen auszufällen, ergaben keine befriedigenden Resultate, indem die Menge des erhaltenen Methylenharnstoffes keine constante, aber stets eine geringere war als die mit dem Hüfner-schen Apparate gefundene. Ähnlich wie aus Harnstoff wird aus Formaldehyd und Sulfoharnstoff ein weisser, amorpher, bei 200 bis 203° schmelzender Körper erhalten, der Methylensulfoharnstoff; Methylensulfoharnstoff wird ferner erhalten durch Einwirkung von Methylal auf Sulfoharnstoff.

Herr Polikier war verhindert, seine Arbeit im Laboratorium des Prof. Nencki fortzusetzen. Die Löslichkeit des Methylenharnstoffes in Salzsäure und die Veränderlichkeit des Formaldehyds machten es aber wünschenswerth, die Darstellung dieses Körpers auf andere Weise zu probiren. Ich habe diese Unter-

suchungen aufgenommen und ging von Methylenchloracetin $CH_2ClC_2H_3O_2$ aus. Dieser Körper wurde dargestellt von Henry[1] und bildet eine farblose, bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 115—116° siedet; sie entsteht beim Einleiten von Chlor in kalt gehaltenen Essigsäuremethylester. In Berührung mit Wasser zerfällt das Methylenchloracetin in Essigsäure, Formaldehyd und Salzsäure. Auf diese Weise glaubte ich Formaldehyd in Reaction treten lassen zu können, das im status nascens wirke und unter Vermeidung eines überschüssigen Salzsäurezusatzes. Die Darstellung des Methylenchloracetins in grösseren Mengen war aber mit Schwierigkeiten verbunden; trotz tagelangen Einleitens von trockenem Chlorgas in Methylacetat war die Menge des erst bei 115° überdestillirenden Productes stets eine verhältnissmässig geringe in Hinsicht auf die in Arbeit genommene Quantität Methylacetat. Nach den Angaben von Michael sollte das Einleiten von Chlor unter Kühlen geschehen; ich stellte daher das mit dem Rückflusskühler verbundene, Methylacetat enthaltende Gefäss erst in Eis, wegen ungenügender Einwirkung nachher nur noch in kaltes Wasser. Da aber auch so die Menge des erhaltenen Cl-Derivates eine sehr geringe war, so leitete ich nachher Chlor ein, ohne die Vorlage abzukühlen. Erst jetzt war die erhaltene Ausbeute eine etwas befriedigendere, d. h. wenigstens war diesmal die bei der Rectification des Chlorderivates erst bei 100—120° übergehende Portion etwas grösser als die früheren Male. Reines Methylacetat geht bei 55° über, Methylenchloracetin erst zwischen 115—120°. Es war aber auch möglich, dass sich neben Monochlorderivat auch noch in höherem Grade chlorirte Producte gebildet hatten. Nach Abstumpfung der gebildeten Salzsäure durch kohlensaures Kali und Rectification des Productes unter besonderem Auffangen der bei 115° übergehenden Portion wurde das erhaltene Destillat auf seine Reactionsfähigkeit untersucht. Beim Vermischen mit einer wässerigen Harnstofflösung in den verschiedensten Verhältnissen entstanden in allen Versuchen nach zwei- bis dreitägigem Stehen unter öfterem Umschütteln Niederschläge. Nach dem Filtriren entstand nach einiger Zeit im Filtrat weitere Trübung und Niederschlag,

---

[1] Berl. Ber. 1873, S. 739.

der sich gleich verhielt wie der erst ausgeschiedene; er war unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Jedenfalls lag hier wieder Methylenharnstoff vor, die Ausbeute war aber geringer als mit Formaldehyd. Leider, wie schon angegeben, war auch die Darstellung des Methylenchloracetins eine zu umständliche und die Menge des erhaltenen Endproductes zu gering, als dass genügend davon hätte hergestellt werden können, um erfolgreiche Versuche anzustellen.

In der oben erwähnten Publication von Schiff berichtet derselbe über ein Condensationsproduct aus Harnstoff und Acroleïn. Ich stellte Acroleïn dar nach der bekannten Methode durch Destillation von 1 Theil Glycerin mit 2 Theilen sauren schwefelsauren Kali's. Das erhaltene Product wurde durch Destillation über Bleioxyd rectificirt und als farblose, bei 52° siedende Flüssigkeit erhalten. Folgende Zusammenstellung illustrirt die Resultate der Einwirkung von Acroleïn auf Harnstofflösungen.

I. 1 Äqu. Acrol. + mehr als 2 Äqu. Harnstoff.	*a)* 5·0 *g* Harnstoff + 1·5 *g* Acroleïn mit 10% alkohol. Natr. acet.-Lösung.	Kein Niederschlag.
	b) 2·0 *g* Harnstoff + 0·6 *g* Acroleïn in alkohol. Lösung ohne Natr. acet.	Nach vier Wochen geringer Niederschlag.
	c) 2·0 *g* Harnstoff + 0·5 *g* Acroleïn + 40·0 H_2O.	Kein Niederschlag.
	d) 2·5 *g* Harnstoff + 0·8 *g* Acroleïn + 100·0 *g* H_2O (ungefähr die Concentration des Harnes, was seinen Gehalt an Harnstoff betrifft).	Kein Niederschlag.
II. 1 Äqu. Acroleïn, 1 Äqu. Harnstoff.	*e)* 2·5 *g* Harnstoff + 2·3 *g* Acroleïn + 40·0 *g* Alkohol.	Niederschlag nach einer Stunde.
III. 2 Äqu. Acroleïn, 1 Äqu. Harnstoff.	*f)* 2·5 *g* Harnstoff + 4·6 *g* Acroleïn + 40·0 *g* Wasser.	Sofort Niederschlag.

Die Elementaranalyse dieses letzteren Niederschlages ergab folgende Resultate:

Von der über SO_4H_2 getrockneten Substanz = 0·2163 *g* erhielt ich:

H_2O.....0·1266 *g* = 6·50% H
CO_2.....0·3962 *g* = 49·95% C.

Ferner Substanz 0·2054 *g* gaben:

H_2O.....0·1182 *g* = 6·39% H
CO_2.....0·3733 *g* = 49·56% C.

Substanz 0·076 *g* ergab bei 17° und 723 *mm* Barometerstand:

12·5 cm^3 Stickstoff. = 0·01379 N = 18·14% N.

Ausserdem wurde der Elementaranalyse noch ein Körper unterworfen, der erhalten worden war, noch ehe die eben angeführten Versuche angestellt wurden; in welchen Verhältnissen dort Acroleïn und Harnstoff zusammengebracht worden waren, wurde leider nicht notirt. Der Körper, über SO_4H_2 im Exsiccator getrocknet, ergab folgendes Resultat:

Substanz 0·2187 *g* ergab:

H_2O.....0·1394 *g* = 7·08% H
CO_2.....0·3669 *g* = 45·75% C.

Substanz 0·2086 *g* ergab:

H_2O.....0·1386 *g* = 7·38% H
CO_2.....0·3479 *g* = 45·44% C.

Substanz 0·1072 *g* ergab bei Temperatur 19° und Barometerstand 714:

N-Volumen 19·6 cm^3 = 0·02124 N = 19·81% N.

Substanz 0·0832 *g* ergab bei Temperatur 19° und Barometerstand 715:

N-Volumen 15 cm^3 = 0·01622 N = 19·5% N.

Schiff gibt als Resultat seiner Analysen die Zahlen C 45·47%, H 6·9—7·1%. Ob ihm derselbe Körper vorgelegen hat wie mir, ist nicht sicher, immerhin möglich. Obenstehende von mir erhaltene Zahlen deuten auf einen Körper hin von der Formel $C_{11}H_{20}N_4O_5$, welcher in Procenten enthält C 45·83%, H 6·94%, N 19·44%. 2 Moleküle Harnstoff und 3 Moleküle Acroleïn ergeben die Formel $C_{11}H_{20}N_4O_5$, und man könnte die

Verbindung auffassen als eine Addition von 2 Molekülen Harnstoff zu dem verdreifachten Molekül des Acroleïns, also:

$$\left.\begin{matrix} CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \\ \\ CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\end{matrix}\right\} \left(\begin{matrix}CH_2\\ \| \\ CH \\ | \\ COH\end{matrix}\right)_3$$

Es würde dies dafür sprechen, dass das feste Polymerisationsproduct des Acroleïns eine trimolekulare Verbindung ist.

Alle von mir erhaltenen Präparate aus Acroleïn und Harnstoff zeichneten sich durch dieselben Eigenschaften aus; alle hatten ein weisses porzellanartiges Aussehen, von sehr zäher Structur, beim Verreiben bröcklig und nach dem Trocknen ein weisses Pulver gebend, mit einem sehr schwachen Stich ins Gelbliche. Der Körper wird beim Kochen mit Wasser weich, zähe, ist ganz wenig darin löslich, unlöslich in Alkohol und Äther. Im Capillarröhrchen erhitzt, wird der Körper bei 225° gelb und verkohlt bei 250°, ohne vorher zu schmelzen.

Aus obigen Tabellen ist ersichtlich, dass Condensationsproducte aus Harnstoff und Acroleïn sich um so leichter bilden, je mehr man sich bei der Darstellung dem Verhältniss 2 Äqu. Harnstoff + 3 Äqu. Acroleïn nähert. Da aber, wie die Elementaranalysen ergaben, die Zusammensetzung der gebildeten Niederschläge nicht immer dieselbe ist, man also bei verschiedenen Mengen der in Reaction tretenden Körper verschieden zusammengesetzte Condensationsproducte erhält, so musste von weiteren Arbeiten mit Acroleïn Abstand genommen werden.

In der schon erwähnten Arbeit von Schiff werden Condensationsproducte von Harnstoff mit den verschiedensten Aldehyden: Önanthol, Benzaldehyd, Anisaldehyd, Salicylaldehyd u. s. w. beschrieben. War einer dieser Körper für den von mir angestrebten Zweck zu gebrauchen, so war es am ehesten von Benzaldehyd zu erwarten, das auch am leichtesten erhältlich ist, und es war daher angezeigt, nähere Versuche mit diesem Körper anzustellen. Ich habe zu dem Zwecke alkoholische Lösungen verschiedener Concentration von Harnstoff mit Benzaldehyd ver-

mischt und das Verhalten der Mischungen in folgender Tabelle zusammengestellt.

a) 1 *g* Harnstoff + 2 *g* Alkohol + 30 Tropfen Benzaldehyd.	Sofort Niederschlag.
b) 1 *g* Harnstoff + 4 *g* Alkohol + 30 Tropfen Benzaldehyd.	Niederschlag nach 24 Stunden.
c) 1 *g* Harnstoff + 8 *g* Alkohol + 30 Tropfen Benzaldehyd.	Kein Niederschlag.
d) 1 *g* Harnstoff + 8 *g* Alkohol + 30 Tropfen Benzaldehyd + H_2SO_4 (als Condensationsmittel).	Kein Niederschlag.
e) 1 *g* Harnstoff + 8 *g* Alkohol + 30 Tropfen Benzaldehyd + HCl.	Kein Niederschlag.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass nur aus ganz concentrirten Harnstofflösungen mit Benzaldehyd ein Condensationsproduct ausfällt; das Condensationsproduct ist eben in Alkohol löslich. Wahrscheinlich entstehen auch in der verdünnten Lösung Condensationsproducte; da dieselben aber in überschüssigem Alkohol löslich sind, so erfolgt keine Fällung. Die sub *a)* und *b)* erwähnten Niederschläge gleichen im Äusseren dem geronnenen Eiweiss; nie aber konnte ich verfilzte Nadeln erkennen, wie Schiff sie beschreibt, sondern stets nur ganz amorphe Körper; ferner ist das Condensationsproduct in H_2O, wenn auch schwer, so doch etwas löslich, eignet sich daher nicht zu einer eventuellen quantitativen Abscheidung von Harnstoff.

Ich hielt es daher für vortheilhafter, die Einwirkung der Nitrobenzaldehyde auf Harnstoff näher zu untersuchen. Schiff gibt an, dass sich die Verbindung von Nitrobenzaldehyd mit Harnstoff gleich verhalte wie mit Benzaldehyd; er spricht von einem Nitrobenzodiureïd von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} CO \begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix} \searrow \\ \quad\quad\quad\quad\quad CHC_6H_4NO_2 + H_2O. \\ CO \begin{matrix} NH \\ NH_2 \end{matrix} \nearrow \end{matrix}$$

Zu jener Zeit waren die drei isomeren Nitrobenzaldehyde nicht bekannt; es war daher das Nächste, zu untersuchen, ob alle drei Körper mit Harnstoff in Reaction treten, ferner wie sie

sich bezüglich ihrer Löslichkeit in Alkohol verhalten. Paranitrobenzaldehyd war von vorneherein nicht geeignet; aus einer warmen concentrirten alkoholischen Lösung von Paranitrobenzaldehyd und Harnstoff schied sich beim Erkalten sofort das unveränderte Paranitrobenzaldehyd ab. Metanitrobenzaldehyd ceteris paribus schied sich beim Erkalten nicht ab; erst nach fünftägigem Stehen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Metanitrobenzaldehyd mit Harnstoff bildeten sich Krystalle; ob es ein Condensatiosproduct aus Harnstoff oder nur unverändertes Metanitrobenzaldehyd war, wurde nicht weiter untersucht; angenommen, es war wirklich Umsetzungsproduct aus Aldehyd und Harnstoff, so erfolgte seine Bildung zu langsam, als dass der Körper zu einer raschen Isolirung von Harnstoff hätte dienen können. Orthonitrobenzaldehyd ist von den drei Aldehyden am leichtesten löslich in Alkohol, eignet sich daher am besten zur Bildung von Condensationsproducten. Ich habe auch hier das Verhalten des Orthonitrobenzaldehyds zu alkoholischer Harnstofflösung mit und ohne Zusatz von Schwefelsäure als Condensationsmittel tabellarisch zusammengestellt.

I. Ohne H_2SO_4.

a) 0·5 *g* Harnstoff, 1·0 *g* Alkohol, 0·7 *g* Orthonitrobenzaldehyd.	Sofort erstarrt, nachdem die in der Wärme bewirkte Lösung abgekühlt war.
b) 0·5 *g* Harnstoff, 2·0 *g* Alkohol, 0·7 *g* Orthonitrobenzaldehyd.	Geringer Niederschlag.
c) 0·5 *g* Harnstoff, 4·0 *g* Alkohol, 0·7 *g* Orthonitrobenzaldehyd.	Kein Niederschlag.

II. Mit H_2SO_4.

d) 0·5 *g* Harnstoff, 1·0 *g* Alkohol, 0·7 *g* Orthonitrobenzaldehyd + 8 Tropfen H_2SO_4 concentrirt (unter Abkühlen zugesetzt).	Sofort erstarrt.
e) 0·5 *g* Harnstoff, 2·0 *g* Alkohol, 0·7 *g* Orthonitrobenzaldehyd + 16 Tropfen H_2SO_4 concentrirt (unter Abkühlen zugesetzt).	Sofort erstarrt.
f) 0·5 *g* Harnstoff, 4·0 *g* Alkohol, 0·7 *g* Orthonitrobenzaldehyd + 16 Tropfen H_2SO_4 concentrirt (unter Abkühlen zugesetzt).	Gibt keinen Niederschlag mehr.

Diese Versuche liessen mich vermuthen, dass die ohne Schwefelsäure und die mit Schwefelsäure erhaltenen Condensationsproducte nicht identisch sind, weil:

I. sub *b)* sich kaum ein Niederschlag bildet, während sub *e)* (ceteris paribus) mit H_2SO_4 das Gemisch sofort erstarrt;

II. weil das Aussehen des ohne H_2SO_4 erhaltenen Productes bräunlichweiss, während das mit H_2SO_4 erhaltene Product schneeweiss ist; beide bilden ein Haufwerk prismatischer Nadeln;

III. weil die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Producte verschiedene sind.

Das ohne H_2SO_4 erhaltene Product, das, wie eine spätere Untersuchung ergab, Nitrobenzilidendiureïd ist, ist wenig löslich in kaltem und warmem Wasser, Alkohol und Äther.

Das mit H_2SO_4 erhaltene Product, wie die Untersuchung zeigte, nach der Formel $C_{19}N_4H_{22}O_7$ zusammengesetzt, ist unlöslich in kaltem und warmem Wasser, wenig löslich in kaltem und warmem Alkohol und Äther.

Noch muss bemerkt werden, dass bei der Darstellung der Verbindung $C_{19}N_4H_{22}O_7$ eine zu grosse Menge H_2SO_4 vermieden werden muss und auch beim Zusetzen der H_2SO_4 zu der alkoholischen Lösung dies nur nach und nach tropfenweise und unter beständiger Abkühlung unter einem kalten Wasserstrahl bewerkstelligt werden muss; andernfalls wird die alkoholische Lösung anstatt zu erstarren, sich bräunen, unter Ausscheidung brauner öliger Tropfen, ein sicheres Zeichen, dass ein gebildetes Condensationsproduct, das in einer grösseren Menge Alkohol löslich ist, durch überschüssige Schwefelsäure wieder zersetzt wurde. Um die Eigenschaften der beiden Körper näher zu studiren, habe ich sie in grösseren Mengen dargestellt. Am zweckmässigsten verfährt man folgenderweise:

a) 2·0 *g* Harnstoff werden in 4·0 *g* Alkohol gelöst, dann 2·8 *g* Orthonitrobenzaldehyd zugesetzt und durch schwaches Erwärmen das Gemisch in einem Reagensröhrchen in Lösung gebracht; nach dem Erkalten scheidet sich das gebildete Condensationsproduct aus.

b) 2·0 *g* Harnstoff werden in 8·0 *g* Alkohol gelöst, dann 2·8 *g* Orthonitrobenzaldehyd zugesetzt, bis zur vollständigen Lösung schwach erwärmt und nun nach und nach 64 Tropfen

concentrirte H_2SO_4 zugesetzt. Unter fortwährendem Kühlen des das Gemisch enthaltenden Kölbchens unter einem starken Wasserstrahl erstarrt der Inhalt des letzteren. Die so erhaltenen Producte werden am vortheilhaftesten in einer Reibschale einige Male mit Petroläther verrieben und so lange damit nachgewaschen, bis von Ligroin nichts mehr gelöst wird, wodurch der Überschuss von *o*-Nitrobenzaldehyd entfernt wird. In Ligroin sind die beiden Condensationsproducte unlöslich, während Nitrobenzaldehyd darin löslich ist. Benzol ist weniger geeignet, da nicht nur Nitrobenzaldehyd, sondern auch die Condensationsproducte darin löslich sind.

Schmelzpunkt von Nitrobenzilidendiureïd 200°.

Schmelzpunkt des Körpers $C_{19}N_4H_{22}O_7$ 170°.

Die Formel des Nitrobenzilidendiureïds $C_9H_{11}N_5O_4$ verlangt 42·68% C, 4·34% H, 27·66% N. Bei der Elementaranalyse der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz erhielt ich folgende Resultate:

Substanz 0·2829 *g* ergab:

H_2O.......0·1201 *g* = 4·71% H
CO_2.......0·4387 *g* = 42·29% C.

Substanz 0·1515 *g* ergab:

39·8 *cm*³ N-Gas bei Temperatur 21° und Barometerstand 697 = 27·21% N.

Die Analyse des mit Schwefelsäure dargestellten Körpers lieferte folgende Zahlen:

0·1028 *g* gaben 13 *cm*³ N-Gas bei 21° Temperatur und 714 *mm* Barometerstand = 0·013808 *g* N = 13·43% N.

0·1988 *g* gaben 24·8 *cm*³ N-Gas bei 17° Temperatur und 709 *mm* Barometerstand = 0·026629 *g* N = 13·39% N.

Substanz 0·1993 *g* ergab:

H_2O.......0·0985 *g* = 5·46% H
CO_2.......0·4002 *g* = 54·78% C.

Substanz 0·2327 *g* ergab:

H_2O.......0·1200 *g* = 5·71% H
CO_2.......0·4722 *g* = 55·306% C.

Substanz 0·208 *g* ergab:

H_2O.......0·1036 *g* = 5·53% H
CO_2.......0·4165 *g* = 54·64% C.

Diese Analysen deuten auf einen Körper hin von der schon erwähnten empirischen Formel $C_{19}N_4H_{22}O_7$, welche in Procenten verlangt:

C 54·54%, H 5·26%, N 13·39%.

Die Zusammensetzung des Körpers brachte mich auf die Vermuthung, dass hier auch Alkohol in Reaction getreten ist. Der Nachweis war auch leicht zu führen. Die Substanz, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zerfällt unter Wasseraufnahme in Nitrobenzaldehyd, Harnstoff und Alkohol. Wurde die Zersetzung in einem mit Kühler verbundenen Kölbchen vorgenommen, so ging in die Vorlage neben Nitrobenzaldehyd auch Alkohol über; in der von Nitrobenzaldehyd abfiltrirten Lösung war durch die Jodoformreaction Alkohol leicht nachzuweisen. Die Constitution des Körpers kann daher folgende sein:

$$\begin{matrix} NO_2C_6H_4CH \diagdown\!\!\diagdown N \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad > CO + (C_2H_5OH)_2, \\ NO_2C_6H_4CH \diagup\!\!\diagup N \diagup \end{matrix}$$

oder, was ich für wahrscheinlicher halte, ist hier Alkohol in das Molekül getreten, in welchem Falle die Substanz folgende Structur hätte:

$$\begin{matrix} NO_2C_6H_4CH\text{———————}NH \diagdown \\ \diagdown O-C_2H_5 \qquad \\ \qquad\qquad > CO. \\ \diagup O-C_2H_5 \qquad \\ NO_2C_6H_4CH\text{———————}NH \diagup \end{matrix}$$

Bezüglich der Bildung der beiden Körper habe ich durch weitere Versuche Folgendes ermittelt: *o*-Nitrobenzilidendiureïd bildet sich sowohl bei Überschuss von Harnstoff, als bei Über-

schuss von Orthonitrobenzaldehyd; es bildet sich stets, wenn man alkoholische Lösungen von Harnstoff und Orthonitrobenzaldehyd auf dem Wasserbade eindampft. Der Körper von der Zusammensetzung $C_{19}N_4H_{22}O_7$ bildet sich nur bei Überschuss von Harnstoff. Sowohl wegen dieses letzteren Umstandes als auch wegen der leichteren Zersetzbarkeit dieser Verbindung bei zu grosser Menge Schwefelsäure war vorauszusehen, dass sich von den beiden Körpern wohl eher Nitrobenzilidendiureïd zu einer quantitativen Bestimmung von Harnstoff verwenden liesse, da dessen Bildung weniger von Zufälligkeiten abhängig war und er sich namentlich auch bei Überschuss von Nitrobenzaldehyd bildete, man also sicher sein konnte, dass aller Harnstoff in Reaction getreten war.

Das Nächste war nun, eine Reaction aufzufinden, mittelst der man im Stande sei, in einem gegebenen Falle die Anwesenheit des Condensationsproductes aus Nitrobenzaldehyd und Harnstoff schnell und sicher nachzuweisen. Nitrobenzilidendiureïd gibt als solches keine charakteristische Reaction; weder mit Metallsalzlösungen, noch mit Phenylhydrazin, noch Natriumamalgam erhielt ich ein irgendwie kenntliches Umwandlungsproduct; doch ist es leicht nachzuweisen, wenn die Substanz durch verdünnte Schwefelsäure in seine Componenten zerlegt wird, da *o*-Nitrobenzaldehyd mehrere charakteristische Reactionen gibt. Das am nächsten liegende war die Umwandlung des Nitrobenzaldehyds in Indigblau mittelst Aceton und verdünnter Natronlauge oder Bildung von Nitromalachitgrün mittelst Chlorzink und Dimethylanilin. Beide Reactionen sind sehr empfindlich; noch empfindlicher jedoch und zum Nachweis kleinster Spuren besonders geeignet ist das Verhalten des *o*-Nitrobenzaldehyd gegen Phenylhydrazin. Vermischt man nämlich alkoholische Lösungen der beiden Körper, so nimmt die Lösung eine tiefrothe Farbe an, und beim Erkalten scheiden sich prismatische Nadeln von scharlachrother Farbe aus. Es war anzunehmen, dass hier das Phenylosazon vorlag von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \quad\;| \\ \quad N = CHC_6H_4NO_2, \end{array}$$

da schon früher Emil Fischer[1] aus Benzaldehyd und Phenylhydrazin die Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \quad\ \ | \\ \quad\ \ N = CHC_6H_5 \end{array}$$

erhalten hat. Die Analyse des Körpers bestätigte meine Vermuthung. Bemerkenswerth und für vorliegende Arbeit von Wichtigkeit ist namentlich der Umstand, dass sich das Phenylosazon sehr leicht bildet und auch beim Vermischen von Flüssigkeiten mit minimalsten Mengen von *o*-Nitrobenzaldehyd und Phenylhydrazin eine orangegelbe, respective rothe Färbung auftritt. So konnte jedenfalls durch die Bildung des Phenylosazons Nitrobenzilidendiureïd mit Leichtigkeit nachgewiesen, eventuell constatirt werden, ob alles überschüssig zugesetzte Nitrobenzaldehyd durch Auswaschen entfernt war. Ich beabsichtigte zuerst, nach der Bildung des Condensationsproductes aus Harnstoff und Nitrobenzaldehyd den Überschuss von Nitrobenzaldehyd durch warmen Petroläther zu entfernen, da, wie oben bemerkt, Nitrobenzilidendiureïd darin unlöslich ist, während *o*-Nitrobenzaldehyd in Lösung geht. So schön dies theoretisch schien, in der Praxis war es nicht anzuwenden; denn das Condensationsproduct, erhalten durch langsames Eindampfen alkoholischer Lösungen von Nitrobenzaldehyd und Harnstoff in einer nicht zu kleinen Porzellanschale auf dem Wasserbade, ist erstens beim Kochen mit Petroläther zur Entfernung überschüssig zugesetzten Nitrobenzaldehyds nur sehr schwierig von den Wänden der Schale zu entfernen, respective auf ein gewogenes Filter zu bringen; zweitens ist Petroläther wegen seiner leichten Entzündlichkeit zu praktischen Arbeiten nicht geeignet. Der dritte und Hauptgrund, warum Petroläther nicht angewendet werden kann, erhellt aus Folgendem: Wird vom alkoholischen Auszug des zur Syrupdicke eingedampften Harns mit alkoholischer Lösung von Nitrobenzaldehyd auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, so hinterbleibt als Rückstand nicht nur das Condensationsproduct aus Harnstoff und Nitrobenzaldehyd, sondern auch

[1] Berl. Ber. 17, 572.

die mit dem Harnstoff in alkoholische Lösung gegangenen übrigen in Alkohol löslichen Bestandtheile des Harns, wie geringe Mengen Kreatinin, flüchtige Fettsäuren, Farbstoffe u. s. w.; der Rückstand kann nun sehr leicht durch ein- bis zweimaliges Auskochen mit Alkohol von diesen Stoffen befreit werden, was natürlich durch Petroläther nicht geschehen kann; zu gleicher Zeit wird durch Auskochen mit Alkohol auch das im Überschuss zugesetzte *o*-Nitrobenzaldehyd entfernt, das zudem in Alkohol auch leichter löslich ist als in Petroläther.

Es ist also klar, dass man von der Anwendung von Petroläther Umgang nehmen muss und an dessen Stelle Alkohol treten lässt. Die Anwendung dieses, in diesem Falle einzig möglichen Lösungsmittels, zur Entfernung der erwähnten, mit Nitrobenzilidendiureïd im Rückstand sich befindlichen Harnbestandtheile, macht nun aber sofort eine genaue quantitative Bestimmung von Harnstoff auf diesem Wege unmöglich, weil Nitrobenzilidendiureïd in Alkohol ganz wenig löslich ist. Beim Behandeln des Rückstandes mit kochendem Alkohol wird etwas von dem Condensationsproduct mit in Lösung gehen, wenn auch in minimalen Mengen, doch immerhin so viel, um eine quantitative Ermittelung von Harnstoff zu hindern. Trotz dieses Übelstandes hielt ich es dennoch für nicht unwichtig, die Isolirung von Harnstoff aus Harn nach dieser Methode eingehender zu studiren; denn schon das Auffinden eines sicheren qualitativen Nachweises von Harnstoff aus irgend einer pathologischen Flüssigkeit z. B. war ja interessant genug, um der Sache näher zu treten.

Es is oben erwähnt worden, welches Verfahren ich als das praktischeste zur Isolirung von Harnstoff gefunden habe. Der alkoholische Auszug des syrupartigen Verdampfungsrückstandes aus der eventuell Harnstoff enthaltenden Flüssigkeit wird mit einer alkoholischen Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd versetzt. Nitrobenzaldehyd muss in solcher Quantität vorhanden sein, dass aller Harnstoff, der muthmasslich angenommen werden darf, in Reaction treten kann. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und nachher mit Alkohol übergossen, kurze Zeit erwärmt und der Alkohol abgegossen, dies zwei- bis dreimal wiederholt, d. h. so lange, bis alle in Alkohol löslichen Stoffe wieder entfernt sind und der Alkohol mit Phenyl-

hydrazinlösung keine Farbenreaction mehr zeigt, also auch überschüssig zugesetztes Nitrobenzaldehyd verschwunden ist. War Harnstoff vorhanden, so hinterbleibt das Condensationsproduct — Nitrobenzilidendiureïd — als weisslicher pulveriger Körper. Es ist bemerkenswerth, dass Nitrobenzilidendiureïd sehr intensiv an den Wänden der Porzellanschale haftet und in Folge dessen auch bei minimalen Mengen sehr leicht wahrgenommen werden kann. Nunmehr wird der Rückstand mit wenig verdünnter Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin übergossen, mit circa 5—10 Tropfen einer etwa zehnprocentigen Schwefelsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. War der Rückstand wirklich Nitrobenzilidendiureïd, so wird sich die Flüssigkeit sogleich röthen, in Folge Bildung des schon erwähnten Farbstoffes — des Phenylosazons des *o*-Nitrobenzaldehyds.

Diese Reaction ist sehr empfindlich und sicher; durch Kochen mit angesäuertem Wasser wird Nitrobenzilidendiureïd leicht in seine Componenten gespalten.

Phenylhydrazin dient also einerseits dazu, um zu constatiren, wann Nitrobenzilidendiureïd durch Auswaschen mit Alkohol von überschüssigem Nitrobenzaldehyd befreit ist, indem so lange mit Alkohol behandelt wird, bis derselbe mit Phenylhydrazin nicht mehr die rothe Färbung gibt; anderseits kann man mit Phenylhydrazin das Condensationsproduct als wirklich aus Nitrobenzaldehyd und Harnstoff enstanden identificiren, wieder durch Bildung des nämlichen Farbstoffes nach Zersetzung von Nitrobenzilidendiureïd mit verdünnter Schwefelsäure. Es war daher aus diesem Grunde wichtig, zu erfahren, wie sich Nitrobenzilidendiureïd beim Kochen mit Alkohol verhält, d. h. ob dasselbe nicht etwa schon beim Behandeln mit kochendem Alkohol zersetzt wird, in welch letzterem Falle natürlich die vorgeschlagenen Farbenreactionen mit Phenylhydrazin ihre Bedeutung verloren hätten. Es wurde daher 1 *g* Nitrobenzilidendiureïd mit 20 *g* Alkohol in einem durch einen Kühler mit einer Vorlage verbundenen Kölbchen auf dem Wasserbade erhitzt und während einiger Zeit destillirt. Im Destillat war Nitrobenzaldehyd mit Phenylhydrazin nicht nachzuweisen; das Condensationsproduct wird daher beim Kochen mit Alkohol nicht zersetzt; ein Controlver[illegible]s mir nämlich, dass, wenn eine alkoholische Lösung

von *o*-Nitrobenzaldehyd der Destillation unterworfen wird, Nitrobenzaldehyd mit den Alkoholdämpfen in das Destillat übergeht; folglich hätte auch bei einer eventuellen Zersetzung des Condensationsproductes beim Kochen mit Alkohol *o*-Nitrobenzaldehyd im Destillate sich finden müssen. Das Condensationsproduct ist auch beim Kochen mit Wasser nicht zersetzbar, was auf ähnliche Weise durch Untersuchung des Destillates auf Nitrobenzaldehyd mit Phenylhydrazin constatirt wurde. Nur durch schwach mit einer Mineralsäure angesäuertes Wasser wird das Condensationsproduct zersetzt und ist im Destillate *o*-Nitrobenzaldehyd nachweisbar. Diese Versuche beweisen also, dass die von mir oben empfohlene Methode der Farbenreactionen durch keinerlei Zufälligkeiten unsicher gemacht werden kann.

Es handelte sich nun darum, zu erfahren, wie viel Harnstoff auf die im Obigen beschriebene Weise nachgewiesen werden kann. Ich extrahirte daher zur Syrupdicke verdampften Harn mit Alkohol und bestimmte im alkoholischen Extract den Harnstoffgehalt nach der Knop-Hüfner'schen Methode. Der alkoholische Extract enthielt z. B. 0·545% Harnstoff. In 0·1 cm^3 Harn (= 0·005 Harnstoff) konnte derselbe noch gut nachgewiesen werden, ja sogar in 0·02 cm^3 (=0·00109 Harnstoff) war dessen Anwesenheit noch zu constatiren.

Die hier hinzuzufügenden Mengen *o*-Nitrobenzaldehyd sind natürlich auch dementsprechend klein. Es ist vortheilhaft, ehe man nach Bildung des Condensationsproductes durch Auswaschen mit Alkohol den überschüssig zugesetzten *o*-Nitrobenzaldehyd entfernt, noch kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erhitzen; so wird wohl beinahe aller überschüssig zugesetzte Nitrobenzaldehyd sich verflüchtigen, da er ja schon bei Temperaturen unter 100° flüchtig ist; man braucht dann in diesem Falle nur einmal mit Alkohol auszuwaschen und kann sicher sein, allen überschüssigen Nitrobenzaldehyd entfernt zu haben. Befürchtet man bei minimalen Mengen von Harnstoff, dass der zum Auswaschen dienende Alkohol auch die geringen Mengen des Condensationsproductes aufgelöst habe und man so vielleicht nicht mehr im Stande sei, dessen Anwesenheit zu beweisen, so überzeugt man sich auf folgende einfache Weise, ob die Befürchtung wirklich ihre

Berechtigung hat. Man gibt zum Alkohol, der zum Auswaschen des nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade resultirenden Rückstandes gedient hatte, 1—2 Tropfen der Phenylhydrazinlösung; tritt eine Rothfärbung, eventuell Gelbfärbung auf, so muss also ein zweites Mal mit Alkohol ausgewaschen werden; man nimmt dann den in erster Linie zum Auswaschen in Anwendung gebrachten Alkohol, theilt ihn in zwei Hälften und setzt zu der einen 1—2 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und erhitzt beide Theile. Wird die mit Schwefelsäure versetzte Hälfte nach dem Erhitzen röther erscheinen wie die andere Hälfte, so kann man sicher sein, dass Nitrobenzilidendiureïd im Waschalkohol vorhanden ist, Harnstoff also vorliegt. Man wird also immer auf diese Weise auf doppelte Art sich von der Gegenwart von Harnstoff überzeugen können. Sind die Spuren ganz minimal, so werden sie immerhin im Waschalkohol zum Vorschein kommen, 2—1 *mg* Harnstoff kann aber noch als weisser Beschlag in der Porzellanschale und nachherige Identificirung mit verdünnter Schwefelsäure und Phenylhydrazin nachgewiesen werden.

Wie schon oben erwähnt wurde, kann Nitrobenzilidendiureïd auch noch durch die Indigoprobe nachgewiesen werden. Man zersetzt das Nitrobenzilidendiureïd durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, kühlt ab, macht schwach alkalisch mit NaHO und setzt einige Tropfen Aceton hinzu; es ist dies die bekannte Indigodarstellung aus *o*-Nitrobenzaldehyd.[1] Nach dieser Methode können noch 3 *mg* Harnstoff nachgewiesen werden; doch ist die Methode, abgesehen davon, dass sie nicht so fein ist wie die Phenylhydrazinprobe, desswegen unpraktisch, weil zur Indigobildung immer eine gewisse Zeit erforderlich ist. Noch weniger empfindlich als die Indigoprobe ist die Nitromalachitgrünprobe. Beide Proben stehen an Empfindlichkeit der Phenylhydrazinprobe nach.

Dass ausser Harnstoff kein anderer Bestandtheil des Harns mit Nitrobenzaldehyd eine Verbindung eingeht, also auf diese Weise Irrthümer entstehen könnten, davon habe ich mich hinreichend überzeugt.

---

[1] Berl. Ber. 15, 2856.

So glaube ich also eine Methode ausfindig gemacht zu haben, die erlaubt, die kleinsten Mengen Harnstoff leicht nachzuweisen, und die daher sowohl von der Schiff'schen, wie der Biuret-Reaction den Vorzug verdient.

Es war noch von Interesse, die schöne rothe Verbindung des *o*-Nitrobenzaldehyds mit Phenylhydrazin näher zu charakterisiren. Dieser Körper entsteht leicht, wenn äquivalente Mengen der beiden Componenten, beide in warmem Alkohol gelöst, mit einander vermischt werden. Beim Erkalten der warmen Lösung scheidet sich das Condensationsproduct in scharlachrothen prismatischen Krystallnadeln ab. Die Krystalle sind in Wasser in ganz unbedeutender Menge löslich, in der Wärme etwas mehr, das Wasser nimmt orangegelbe Farbe an; die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft der Körper, was dafür spricht, dass die Nitrogruppe unverändert ist. Ein fernerer Beweis dafür, dass es wohl der Sauerstoff der Aldehyd- und nicht derjenige der Nitrogruppe ist, der als Wasser ausgetreten ist, ist der, dass beim Behandeln einer alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam die rothe Lösung dunkler wird und sich nach und nach entfärbt, sich also wohl NO_2 in NH_2 verwandelt hat. Die Elementaranalysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

	CO_2	C	H_2O	H
Substanz 0·2018 ergab:	.....0.4761	= 64·82%	0·087	= 4·78%
Substanz 0·2328 ergab:	.....0.5495	— 64·48	0·1022	= 4·86

	N-Volumen	Temperatur	Barometerstand	N
Substanz 0·1248 ergab: ..	19·6	15°	733	= 17·89%
Substanz 0·1238 ergab: ..	19.8	17	718	= 17·42,

woraus sich die empirische Formel $C_{13}H_{11}N_3O_2$ oder ein Körper von folgender Structur ergibt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5NH \\ \quad | \\ \quad N = CHC_6H_4NO_2. \end{array}$$

Die Formel $C_{13}H_{11}N_3O_2$ verlangt C 64·73%, H 4·56%, N 17·42%. Es ist also der aldehydische Sauerstoff mit 2 Wasserstoffen der NH_2-Gruppe des Phenylhydrazins ausgetreten.

Bekanntlich hat Fischer[1] Phenylhydrazin als Reagens auf Aldehyde und Ketone empfohlen. Weil Fischer die Einwirkung von Nitrobenzaldehyd auf Phenylhydrazin nicht in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen hat, so hielt ich es der Mühe werth, auch die zwei anderen Isomere von *o*-Nitrobenzaldehyd — die Meta- und die Paraverbindung — auf Phenylhydrazin einwirken zu lassen. Das Phenylosazon der Paraverbindung, nach gleichem Verfahren dargestellt wie die Orthoverbindung, bildet dunkelrothe prismatische Nadeln, von tieferem Roth als diejenigen der Orthoverbindung; das Metaderivat krystallisirt in prismatischen Tafeln von orangegelber Farbe. Die Schmelzpunkte der drei Verbindungen sind wie folgt:

der Orthoverbindung ....148°
der Paraverbindung ....155°
der Metaverbindung..............120°.

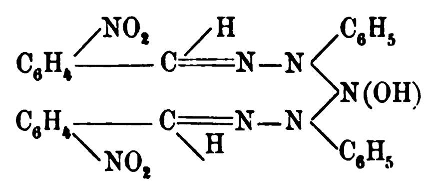
Da die Körper schön roth gefärbt sind, so wurde auch ihr Verhalten gegen Wolle und Seide geprüft. Das Resultat war, dass die beiden Farbstoffe der Ortho- und Paraverbindung Wolle und Seide orangegelb färben; auf Wolle ist aber der Farbstoff nicht walkächt. Die Metaverbindung wird von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe gelöst; aus der Lösung fiel beim Behandeln mit Wasser ein grüner, respective hellgelber Niederschlag aus, grün, wenn man die Schwefelsäure längere Zeit und unter Erwärmen hatte einwirken lassen, gelb, wenn die Einwirkung nur einige Minuten und in der Kälte stattgefunden hatte. Leider waren die Niederschläge nicht krystallinisch, sondern amorph. Das Orthoderivat gibt mit concentrirter Schwefelsäure behandelt dunkelblaue Lösung, nach Wasserzusatz einen braunen Niederschlag. Die Paraverbindung löst sich in Schwefelsäure roth; ähnlich wie die Metaverbindung, gibt sie beim Behandeln mit Wasser einen gelbgrünlichen Niederschlag. Auch diese Niederschläge sind amorph, alle sind in Wasser wenig löslich, etwas mehr beim Erhitzen, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, wenig löslich in Chloroform und unlöslich in Äther und Petroläther. Trotz vieler Bemühungen gelang es mir nicht, diese

[1] Berl. Ber. 17, 572.

Niederschläge krystallinisch zu erhalten, immer schieden sie sich aus Lösungen von Alkohol oder Essigsäure amorph wieder ab.

Die aus der Metaverbindung erhaltenen grünen und gelben Derivate wurden einer genauen Untersuchung unterworfen. Weder in verdünnten Alkalien, noch verdünnten Mineralsäuren waren sie löslich, hatten also weder sauren, noch basischen Charakter; mit concentrirter Schwefelsäure gaben sie wieder rückwärts die tiefrothe Färbung. Färbende Eigenschaften hatte keiner der Niederschläge in ausgesprochenem Masse und boten daher für weitere Untersuchung wenig Interesse.

Salpetrige Säure wirkt auf die Phenylosazone der Nitrobenzaldehyde ein. Zur Darstellung der Nitrosoverbindung aus dem Metaproducte habe ich folgendes Verfahren als zweckmässig befunden: Das Phenylosazon wird in wenig Alkohol gelöst und mit Salzsäure versetzt, dann eine wässerige Lösung von salpetrigsaurem Kali hinzugefügt unter beständigem Kühlen in Eis; sofort scheidet sich ein hellgelber Niederschlag in feinen prismatischen Nadeln aus. In Phenol gelöst und dann mit Schwefelsäure versetzt, gibt der Körper nicht die Liebermann'sche Reaction, wesshalb ihm wahrscheinlich die Constitution einer Isonitrosoverbindung zukommt:



Diese Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig tiefblauer Farbe; beim Behandeln der Lösung mit Wasser fällt ein brauner Körper aus. Der Körper ist als Farbstoff nicht verwendbar. Durch Einwirkung von Brom habe ich keine krystallinischen Substitutionsproducte erhalten.

Zur Constitution der Chinaalkaloide

(V. Mittheilung)

von

Zd. H. Skraup und **J. Würstl.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Bei vergleichender Untersuchung der Oxydationsproducte, die aus den vier wichtigeren Chinaalkaloiden, dem Cinchonin, Chinin, Cinchonidin und Chinidin entstehen, hat sich gezeigt, dass die ersten zwei bei ihrem Zerfalle zwei verschiedene Chinolinderivate, die Cinchoninsäure, bezüglich Chininsäure, sonst aber dieselben Spaltungsproducte, das Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$ und die Cincholoiponsäure $C_8H_{13}NO_4$, liefern, demnach in ihrer Constitution nur sehr wenig abweichen können.

Beim Cinchonidin und Chinidin liegen ähnliche Erfahrungen auch schon vor, doch nicht im wünschenswerthen Ausmasse; denn es ist zwar gelungen, aus beiden neben Chinolincarbonsäuren, die identisch sind mit jenen, die aus Cinchonin, beziehlich Chinin entstehen, die Cincholoiponsäure darzustellen, nicht aber ein Spaltungsproduct mit neun Kohlenstoffatomen, das dem Cincholoipon aus Cinchonin und Chinidin analog wäre, und desshalb sind die Beziehungen zwischen Cinchonidin und Chinidin nicht in dem Masse festgestellt, wie jene zwischen Cinchonin und Chinin.

Die Ausfüllung dieser Lücke, die auch das Verhältniss zwischen den isomeren Chinaalkaloiden nahe berührt, ist Gegenstand dieser Mittheilung.

Chinidin.

Wie der eine von uns vor einiger Zeit[1] mitgetheilt hat, erhielt er aus dem Chinidin neben dem in Alkohol unlöslichen Bleisalz

[1] Monatshefte f. Chem. X, I, 65.

der Cincholoiponsäure einen alkohollöslichen Theil, aus welchem Quecksilberchlorid noch kleine Quantitäten von Chininsäure abschied und der dann allmälig zu krystallisiren begann.

Nach mehrwöchentlichem Stehen hatten sich nun reichliche Mengen kleiner Krystallkörner gebildet, die mit einem Gemisch von Alkohol und Salzsäure angerührt, von der Mutterlauge leicht zu trennen waren, welche wieder eingedampft eine zweite mit der ersten identische Krystallisation gab. Die erste Krystallisation betrug 3 *g*, die zweite 2 *g*.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure gereinigt, bildet die Substanz compacte Prismen, die bei 199—201° unter Gasentwicklung schmelzen, chlorhältig sind und, was Ansehen und Löslichkeit betrifft, mit dem Cincholoiponchlorhydrat vollständig übereinstimmen.

0·2357 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·162 AgCl.

	Gefunden	Berechnet
Cl..........	16·96	17·10

Die krystallographische Untersuchung zeigte, dass dieselben Formen auftreten wie bei dem Cincholoiponchlorhydrat aus Chinin und Cinchonin.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstand ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 122—123°, das, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich, beim langsamen Abdunsten grosse und gut ausgebildete Krystalle lieferte.

Durch Fällen des Chlorhydrates mit Goldchlorid schied sich die charakteristische Golddoppelverbindung in Form von dünnen, glänzend gelben Blättchen aus. Sie sind leicht in warmem, schwierig dagegen in kaltem Wasser löslich; ihr Schmelzpunkt ist 203—204°.

0·197 *g* Substanz gaben 0·0765 Au.

	Gefunden	Berechnet
Au.........	38·32	38·43

Auch die optische Untersuchung ergab Übereinstimmung mit dem Cincholoiponchlorhydrat aus Cinchonin. Di
ist äusserst gering, wenn überhaupt vorhanden

Eine 8%-ige Lösung von $d = 1 \cdot 0158$ zeigte bei $l = 200$ und $t = 20$ eine Ablenkung von $\alpha_D = -2 \cdot 5'$.

Skraup[1] fand für die Substanz aus Cinchonin bei einer 2·5%-igen Lösung $\alpha_D = -13'$. Der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenzen, und hiemit ist die völlige Übereinstimmung des Cincholoipons aus Chinidin mit dem aus Cinchonin und Chinin ausser Zweifel. Da das Chinidin, das zu diesen Versuchen diente, nach allen Reactionen[2] rein war, überdies die Ausbeute an Cincholoipon eine relativ bedeutende ist, ist es sicher, dass letzteres thatsächlich ein Derivat des Chinidins und nicht aus einer Verunreinigung des Alkaloids entstanden ist. Es kann auch weiter keinem Zweifel unterliegen, dass das Cincholoipon aus jenen Antheilen des Chinidins gebildet wurde, die sich der ersten Oxydation mit Kaliumpermanganat[2] entzogen haben. Warum diesmal die Isolirung um so viel leichter war, als in anderen Fällen, vermögen wir nicht zu erklären.

Cinchonidin.

Schniderschitsch[3] hat vor einiger Zeit gezeigt, dass bei der Oxydation des Cinchonidins, beziehungsweise Cinchotenidins, Cincholoiponsäure entstehe, und dass neben dem Bleisalze dieser Säure auch alkohollösliche Oxydationsproducte auftreten.

Um grössere Mengen derselben zu gewinnen, schritten wir zu einer neuen Oxydation des Cinchonidins, bei welcher 200 *g* der Base ohne vorhergehende Oxydation mit Kaliumpermanganat nach der von Skraup für das Cinchonin gelieferten Vorschrift[4] direct mit Chromsäure oxydirt wurden.

Die Zerlegung jener Fraction des Syrups, der Cincholoipon, beziehungsweise ein analoges Spaltungsproduct enthalten musste, geschah mit Quecksilberchlorid in derselben Art, wie es Skraup für die Gewinnung des Cincholoipons aus den Oxydationsproducten des Chinins kurz beschrieben hat.

Es gelang nach ebenso Zeit wie Geduld in Anspruch nehmenden Fällungen und Auskochungen der Quecksilbersalze

---

[1] Monatshefte IX, 809.

[2] Ebend. X, 66.

[3] Ebend. X, 51.

[4] Sitzungsber. d. kais. Akad., Abth. II, Jahrg. 1879, Juliheft.

gegen 25 g einer Doppelverbindung zu isoliren, die in warmem Wasser ungemein leicht löslich, in blätterförmigen Krystallen anschiesst und nicht glatt bei [illegible]° unter heftiger Gasentwicklung schmilzt, also die Eigenschaften des reinen Cincholoipondoppelsalzes besitzt. Das Salz in heissem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und bis zum dünnen Syrup eingedampft, gab nach dem Einsäen von Cincholoiponchlorhydrat in wenigen Tagen kleine Kryställchen, die durch Aufstreichen auf Thonplatten von der zähen Mutterlauge getrennt und dann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, nicht ganz 1 g betrugen; sie waren nach Schmelzpunkt (206°) und anderen Eigenschaften zweifellos Cincholoiponchlorhydrat.

In grösserer Menge erhielten wir dieselbe Substanz aus jenen syrupösen Quecksilberverbindungen, die aus den ersten Fällungen mit festem Quecksilberchlorid beim Auskochen mit sehr verdünnter Salzsäure in Lösung gingen. Diese syrupösen Doppelsalze, die bei wochenlangem Stehen und trotz aller Versuche, Krystallisation anzuregen, völlig amorph blieben, wurden mit Schwefelwasserstoff zerlegt, kochend mit Bleicarbonat gesättigt, eingedampft und systematisch mit Alkohol behandelt, wobei nicht unerhebliche Mengen von cincholoiponsaurem Blei als in Alkohol unlöslich ausfielen, während die Hauptmenge in Alkohol gelöst blieb. Letztere ist nach dem Verjagen des Alkohols mit Quecksilberchloridlösung mehrmals ausgefällt und das Filtrat nach dem Eindampfen wiederholt mit Quecksilberchloridlösung aufgenommen worden, so lange in kaltem Wasser schwer lösliche Doppelverbindungen zurückblieben; dann mit Schwefelwasserstoff zerlegt und eingeengt, krystallisirten nach dem Einsäen reichlich Krystalle von Cincholoiponchlorhydrat aus, deren Menge in unreinem Zustande gegen 4 g betrug. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure betrug die Gesammtmenge von ganz reinem Cincholoiponchlorhydrat aus Cinchonidin 2·5 g.

0·1775 g gaben 0·096 AgCl.

	Gefunden	Berechnet
Cl	16·88	17·10

Das Acetylproduct schmilzt bei 122°, das Golddoppelsalz bei 203—204°.

0·175 g des letzteren gaben 0·0679 Au.

Gefunden	Berechnet
38·30	38·43

Eine 8%-ige Lösung zeigte bei $l = 200$, $t = 20$, $d\frac{20}{20} = 1{\cdot}0144$ eine Ablenkung von $-3{\cdot}5'$.

Somit geht auch die zweite Hälfte des Cinchonidin, geradeso wie jene von Cinchonin, Chinin und Chinidin, bei der Oxydation in Cincholoipon $C_9H_{17}NO_2$ über, und dieses Spaltungsproduct der vier genannten Alkaloide hat unter allen Umständen auch dieselben optischen Eigenschaften.

Nach Beendigung dieser Versuche gelang es auch aus dem Schniderschitsch'schen Präparate, das nach mehrmonatlichem Stehen zu Krystallen erstarrt war, reichliche Mengen von Cincholoiponchlorhydrat zu isoliren. Über dessen Entstehung gilt dasselbe, was wir oben beim Chinidin (S. 214) bemerkt haben.

Cinchonicin und Chinicin.

Nachdem somit festgestellt ist, dass die bekannteren vier Chinaalkaloide neben der Chinolinreihe angehörigen Atomcomplexen einen zweiten mit neun Kohlenstoffatomen abspalten, der chemisch und physikalisch in allen vieren derselbe ist, erschien es von Wichtigkeit, auch die amorphen Umwandlungsproducte der Chinaalkaloide in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Es ist wohl nicht überflüssig, daran zu erinnern, dass das Cinchonidin stark links, das isomere Cinchonin stark rechts drehend ist, beide beim Erhitzen der Bisulfate leicht in das isomere, schwach rechts drehende Cinchonicin übergehen und dass unter analogen Bedingungen das links drehende Chinin ebenso wie das stark rechts drehende Chinidin in das schwach rechts drehende isomere Chinicin sich umlagern. Die chemischen Beziehungen der beiden genannten amorphen Umwandlungsproducte Cinchonicin und Chinicin zu ihren prächtig krystallisirenden Muttersubstanzen ist experimentell bis auf einen Versuch von Skraup,[1] nach welchem das Cinchonicin ebenso Cinchoninsäure

---

[1] Wiener Akad. Ber. 1879, Juliheft.

liefert wie Cinchonin und Cinchonidin, kaum näher getreten worden. Eine Untersuchung der zwei amorphen umgelagerten Chinabasen hatte noch das besondere Interesse, dass sie die Möglichkeit bot, eine von Pasteur[1] geäusserte Ansicht über die eigenthümlichen optischen Verhältnisse der Chinaalkaloide zu controliren. Pasteur nahm an, den vier oft genannten krystallisirbaren Chinaalkaloiden sei ein und dieselbe schwach rechts drehende Gruppe gemeinsam, die in den links drehenden Alkaloiden mit einer stark links drehenden, in den rechts drehenden mit einer stark rechts drehenden zweiten Gruppe vereinigt sei, welche stark drehenden Gruppen bei der Umlagerung inactiv werden, während die Gruppen von schwächerem Rotationsvermögen ungeändert bleiben, darum die Umlagerungsproducte aus den Chinaalkaloiden von entgegengesetztem Drehungsvermögen optisch identisch sind, z. B. Cinchonin und Cinchonidin in dasselbe schwächer rechts drehende Cinchonicin übergehen. Der Nachweis, dass die Alkaloide gleicher Zusammensetzung thatsächlich ganz dieselben Spaltungsproducte der Chinolinreihe geben, gibt jener Ansicht von vornherein einige Wahrscheinlichkeit.

Wir haben uns mit dem Chinicin beschäftigt, während Herrn Dr. Pum die Untersuchung des Cinchonicins beschäftigt.[2]

Das Chinicin ist durch einstündiges Erhitzen von Chininbisulfat auf 135° dargestellt und das so erhaltene Product ohne weitere Reinigung zur Oxydation verwendet worden. Wir verfuhren ganz so, wie Schniderschitsch mit dem Cinchonidin und der Eine von uns mit dem Chinidin, derart nämlich, dass der Oxydation mit Chromsäure eine solche mit Kaliumpermanganat vorausging. Der Verlauf der weiteren Operationen war genau derselbe, wie bei den anderen Chinabasen. Neben reichlichen

---

[1] Jahresber. f. 1853 474.

[2] Nachdem Jungfleisch (Compt. rend. 105, 1255 u. ff.) festgestellt hat, dass das Cinchonin durch Erhitzen eine grosse Zahl von Umlagerungsproducten zu liefern vermag, könnte die Eigenart des Cinchonicins und auch des Chinicins angezweifelt werden. Wir halten sie jedoch für genügend sichergestellt, da ein so scharfer Beobachter wie Hesse die Umlagerungsproducte mit genau denselben chemischen und optischen Eigenschaften sowohl aus den links- als den rechtsdrehenden Alkaloiden der Chinarinde erhalten hat.

Mengen von Chininsäure konnten wir wiederum ein in Alkohol nicht, in Wasser leicht lösliches amorphes Bleisalz, aus diesem ohne besondere Schwierigkeit eine Substanz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Cincholoiponsäurechlorhydrats und weiter eine in Alkohol lösliche Fraction isoliren, aus der nach umständlicher, Seite 216 etwas näher beschriebenen Reinigung mit Quecksilberchlorid Cincholoiponchlorhydrat auskrystallisirte.

Es sei bemerkt, dass die Reinigung des Cincholoiponchlorhydrats wesentlich leichter ist, wenn man die syrupösen Lösungen, die Cincholoipon enthalten, von vornherein nicht mit festem Quecksilberchlorid, sondern mit einer kochend gesättigten Lösung desselben ausfällt, wieder eindampft, abermals ausfällt und dies so lange fortsetzt, bis nach weiterem Zusatze keine Fällung mehr eintritt. Die von uns isolirten zwei Substanzen wichen in keiner Weise von den Spaltungsproducten der vier Chinabasen ab. Das Cincholoiponsäurechlorhydrat verflüssigte sich bei 193°, mit Silberoxyd zerlegt gab es die charakteristischen Tafeln der freien Cincholoiponsäure.

0·1557 *g* gaben 0·0995 AgCl.

Gefunden	Berechnet
15·79	15·88

Die 4%-ige Lösung zeigte bei $d\frac{20}{20} = 1·0131$, $l = 200$, $t = 20$ eine Ablenkung von $\alpha_D = +2° 51'$, was einem sp. D. von $[\alpha]_D = +35·61°$ entspricht, Zahlen, welchen von jenen, die für dieselbe Substanz aus den krystallisirten Chinabasen ermittelt wurden, so gut wie nicht abweichen.

Das Cincholoiponchlorhydrat verflüssigte sich bei 199—201°.

0·215 *g* Substanz gaben 0·1467 AgCl.

Gefunden	Berechnet
16·94	17·10

Sein Goldsalz schmilzt bei 202—204°, das Acetylproduct bei 122°, beide zeigen die gewöhnlichen Formen.

Die Menge des Chlorhydrates genügte nur zur Bereitung des genügenden Volumens einer 5%-igen Lösung. Diese gab eine Ablenkung von —2′, die gleichfalls fast völlig mit der des Cincholoiponchlorhydrats anderer Herkunft übereinstimmt.

Die Zerfallsproducte des Chinicins sind also chemisch und physikalisch vollständig identisch mit jenen des Chinins und Chinidins.

Wir können dem zufügen, dass Herr Dr. Pum zu ähnlichen Resultaten betreffs des Cinchonicins gelangte, wenigstens ist heute schon sichergestellt, dass aus demselben Cincholoiponsäure, in jeder, auch in optischer Beziehung völlig identisch mit der Verbindung aus Cinchonin, Cinchonidin etc., entsteht. Ob das Cinchonicin auch Cincholoipon abspaltet, ist noch nicht ausser allem Zweifel, da die Behandlung jener Fraction, in welcher es zu suchen ist, Schwierigkeiten verursacht, doch nach den bisherigen Beobachtungen mehr als wahrscheinlich.

Hält man alle in dieser und den vorhergehenden Mittheilungen gemachten Erfahrungen zusammen, so gelangt man zu dem Schlusse, dass nicht nur die vier natürlichen Chinaalkaloide, Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, sondern auch ihre amorphen Umlagerungsproducte Chinicin und Cinchonicin in ihrer Constitution so ähnlich sind, dass die Untersuchung ihrer Spaltungsproducte keine anderen Differenzen aufdecken konnte, als solche schon aus der empirischen Formel hervorgehen.

Alle sechs Basen enthalten einen und denselben Rest, jenen, der bei der Oxydation als Cincholoipon abgespalten wird und der optisch activ ist. Wenn auch die drehende Kraft des Cincholoipons eine äusserst geringe ist — die directen Ablesungen fallen innerhalb der Fehlergrenze — so ist doch einmal auffallend, dass bei verschiedenen Substanzen und von zwei verschiedenen Beobachtern die Ablenkung immer in demselben Sinne nach links gefunden worden ist, und noch beweisender ist, dass die Cincholoiponsäure, die zweifellos als Spaltungskörper des Cincholoipons in Betracht kommt, ganz deutlich dreht.

Da das freie Cincholoipon bisher optisch nicht untersucht ist und verschiedene Beispiele zeigen, dass Verbindungen activer Substanzen oft im entgegengesetzten Sinne drehen, wie die unver-

bundenen activen Körper, kann man das optische Drehungsvermögen der zwei Spaltungsproducte nicht vergleichen. Selbst aber, wenn das Cincholoipon in freiem Zustande und vielleicht auch in seinen anderen Verbindungen linksdrehend sein sollte, muss es doch eine Atomgruppirung enthalten, die eine Rechtsdrehung anstrebt, da es bei weiterer Oxydation in die rechtsdrehende Cincholoiponsäure übergeht.

Die Pasteur'sche Hypothese ist also experimentell soweit ausser Zweifel gestellt, als sie sich auf die eine, den Chinaalkaloiden gemeinschaftliche Gruppe desselben optischen Drehungsvermögens bezieht.

Damit wird ihr zweiter Theil, welcher in den isomeren Paaren optisch entgegengesetzt wirkende Gruppen annimmt, in hohem Grade auch vom chemischen Standpunkte wahrscheinlich, dadurch aber für die Beurtheilung der Constitution der Alkaloide ein weiterer Anhaltspunkt geboten.

Wenn jene Gruppen, die als Chinolinderivate abspaltbar sind, optisch wirksam sein sollen, müssen sie mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, während sowohl Cinchoninsäure als Chininsäure im Lichte der üblichen Chinolinformel ein solches nicht besitzen, also nach der Le Bel, van-t'-Hoff'schen Theorie optisch inactiv sein müssen.

In optischer Beziehung sind unseres Wissens die genannten zwei Säuren bisher nicht untersucht. Die Chininsäure, von der wir genügende Mengen ganz reiner Substanz besassen, haben wir als thatsächlich inactiv gefunden, so bei Anwendung einer mehr als 15%-igen Lösung des Natriumsalzes in Wasser und einer etwa 8%-igen Lösung in wässerig alkoholischer Salzsäure Damit erscheinen alle Vermuthungen, die auf Grund der Chinolinformel mit Parabindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff anzustellen wären, wohl überflüssig.

Der Widerspruch zwischen der Voraussetzung, dass die „Chinolinhälfte" der Alkaloide optisch wirksam ist, und der Thatsache, dass die abgespaltenen Chinolinderivate es aber nicht sind, ist durch die Annahme lösbar, das Carboxylkohlenstoffatom der Chininsäure und Cinchoninsäure vermittele die Verknüpfung beider Alkaloidhälften, es sei im unverletzten Molekül asymmetrisch und verliere die Asymmetrie bei der Spaltung.

Diese Asymmetrie kann selbstverständlich in der verschiedenartigsten Art begründet sein, immerhin sind bedingsweise Vermuthungen über deren Ursachen zulässig.

Einmal wird die structurmässige Verknüpfung bei diesem asymmetrischen Kohlenstoffatome eine ziemlich bewegliche, jedenfalls eine beweglichere sein müssen, als bei jenem oder jenen im Cincholoiponreste, denn bei Temperaturerhöhung tritt bei ersterem stereochemische Umlagerung ein, bei letzteren nicht.

Das andere Mal kann man einige Arten der Bindung für das verknüpfende Kohlenstoffatom ausschliessen, so $-CH_2-$ oder $-CO-$; ferner ist sicher, dass, wenn es nicht mit einem Hydroxyl oder einer analogen Atomgruppe in Verbindung steht, es mindestens mit drei Valenzen an Kohlenstoff oder Stickstoff gebunden, der Cincholoipon liefernde Rest, die sogenannte zweite Hälfte, mit ihm also mindestens zweifach verknüpft sein muss. Selbstverständlich kann eine solche dreifache Bindung noch immer in Betracht kommen, wenn das asymmetrische Kohlenstoffatom ein Hydroxyl bindet. Wir erwähnen diesen Punkt hauptsächlich desshalb, weil uns vorkommt, dass diese Constitutionsverhältnisse bei richtiger Erkenntniss in befriedigender Weise erklären werden, warum Königs und der Eine von uns bisher zu so verschiedenen Ansichten über die „zweite Hälfte" der Chinabasen gelangt sind.

Die Beziehungen der wichtigeren Chinaalkaloide untereinander lassen sich mit wenigen Worten dahin zusammenfassen, dass Chinin, Chinidin und Chinicin aller Wahrscheinlichkeit nach structuridentisch, und stereochemisch isomer sind, ebenso Cinchonidin, Cinchonin und Cinchonicin. Die ersten Glieder der zwei Gruppen sind den Linksweinsäuren analog, die folgenden den Rechtsweinsäuren, die letzten der optisch nichtactiven Weinsäure vergleichbar, vermuthlich der sogenannt inactiven. Die Analogie ist nur annähernd, denn die optische Activität verschwindet bei den Chinaalkaloiden durch die Umlagerung nicht vollständig.

Die Chinaalkaloide enthalten mindestens zwei, aller Wahrscheinlichkeit nach mehr asymmetrische Kohlenstoff
letzteres sprechen unter Anderem die neuen vier

producte des Cinchonins, die Jungfleisch und Léger (Compt. rend. 105, 1257 u. ff.) erhalten haben. Diese complicirten Verhältnisse geben auch dafür Erklärung, dass, wie Hesse gefunden hat, das Drehungsvermögen vom Chinicin und Cinchonicin vom arithmethischen Mittel der Constanten, vom Chinin und Chinidin und vom Cinchonidin und Cinchonin, so erheblich abweicht.

Die Untersuchung der Chinaalkaloide wird fortgesetzt.

Die Halogenquecksilbersäuren

von

G. Neumann.

Aus dem chem. Institute der k. k. Universität Graz.

Die Halogenwasserstoffsäuren von Metallen bilden infolge der bedeutenden Schwierigkeiten bei der Reindarstellung der Verbindungen selbst und wegen der Missstände, welche bei der Analyse dieser Stoffe auftreten, ein noch wenig erforschtes Gebiet der anorganischen Chemie. Die hierher gehörigen Säuren sind: 1. Mit sicher festgestellter Zusammensetzung: das Wasserstoffgoldchlorid,[1] die Wasserstoffplatinhalogene,[2 3 4] das Wasserstoffzinnchlorid und -bromid,[5] das Wasserstoffiridiumsesquibromid.[6] 2. Mit zweifelhafter Zusammensetzung: die Wasserstoffquecksilberhalogene.[7 8 9 10] 3. Mit unbestimmter Zusammensetzung: das Wasserstoffbleijodid,[11] das Wasserstoffkupferbromür[12] und -chlorür,[13] das Wasserstoffsilberbromid,[14] das Wasserstoffgoldjodid[15] und das Wasserstoffplatinchlorür.[16] Von

[1] Weber, Pogg. S. 131, 445; Jahrb. 1867, 314.
[2] Weber, Jahrb. 1867, 319.
[3] Topsöe, Jahrb. 1868, 125.
[4] Topsöe, Jahrb. 1870, 388.
[5] Seubert, Ber. d. d. ch. Ges. 20, 793 und 794.
[6] Birnbaum, Kraut-Gmelin, 1875, III, 1300.
[7] Dawy, Kraut-Gmelin, 1875, III, 797.
[8] Löwig, Kraut-Gmelin, 1875, III, 781.
[9] Boullay, A. chim. phys. 34, 340 u. f.
[10] Gmelin, Kraut-Gmelin, 1875, III, 777.
[11] Guyot, Kraut-Gmelin, 1875, III, 244.
[12] Löwig, Kraut-Gmelin, 1875, III, 638.
[13] Proust, Kraut-Gmelin, 1875, III, 641.
[14] Löwig, Kraut-Gmelin, 1875, III, 937.
[15] Johnston, Kraut-Gmelin, 1875, III, 1016.
[16] Berzelius, Kraut-Gmelin, 1875, III, 1083.

diesen Säuren habe ich die mit nicht sicher bestimmter Zusammensetzung, nämlich die Halogenquecksilbersäuren, einem eingehenden Studium unterworfen und ihre Constitution nach Möglichkeit festgestellt.

Man erhält die krystallisirten Halogenquecksilbersäuren verhältnissmässig schnell, wenn man Halogenwasserstoffsäuren mit den entsprechenden Quecksilberhalogenen bei Zimmertemperatur sättigt und diese Lösungen im Exsiccator über Schwefelsäure und gebranntem Kalk der Winterkälte aussetzt. Die gesättigten Lösungen werden am raschesten durch gelindes Erwärmen von überschüssigem Quecksilberhalogen mit Halogenwasserstoffsäure, Erkaltenlassen und Filtriren durch Asbest hergestellt.[1] Die geeignetste Temperatur scheint mir 0° bis —4° zu sein, wenigstens gaben die unter diesen Bedingungen erhaltenen Substanzen Analysen, die gut unter einander stimmen, und zwar auf die Formel HgX_2, HX, wobei X das Halogen bedeutet. Nur einmal, als die Kälte mehr denn —12° betrug, entstanden Krystalle der Chlor- beziehlich Bromverbindung, deren Untersuchung auf die Formel HgX_2, $2HX$ hinwies, trotzdem Krystallform und sonstiges Verhalten keinerlei Unterschied zeigte.

Die Analysen dieser Säuren boten ganz besondere Schwierigkeiten dar. Der grösste Missstand liegt in der leichten Zersetzlichkeit der Verbindungen in der Wärme und durch Feuchtigkeit, Handwärme oder kurzes Daraufhauchen genügen zur Zersetzung. Infolge hiervon musste von Wägungen der zu analysirenden Substanzen Abstand genommen, und nur das Verhältniss vom Quecksilber zum Halogen festgestellt werden. Zu diesem Zwecke wurden die Säuren im Winter im Freien erst auf Thonplatten, dann auf Papier schnell abgepresst und darauf in Wasser geworfen. Das hierzu dienende Papier und die Thonplatten waren vorher in einem Exsiccator im Freien trocken und kalt gehalten worden. Die Thonplatten wurden nur am Rand angefasst und vom Filtrirpapier immer ein dicker Bausch benutzt, um die

---

[1] Der Asbest wurde möglichst feinfaserig gewählt und vor dem Gebrauch mit Wasser und der betreffenden Halogenwasserstoffsäure, welche filtrirt werden sollte, ausgekocht.

Handwärme möglichst abzuhalten; ferner musste jegliches Athmen auf die Verbindung vermieden werden.

Die in Wasser geworfenen Verbindungen schieden Quecksilberhalogen aus, von diesen Halogenen löste sich das Quecksilberchlorid nach und nach auf, während Quecksilberbromid und -jodid zum grössten Theil präcipitirt blieben. Die über beiden stehende Lösung (sowie die Quecksilberchloridlösung) wurde in Masskolben gegossen, der Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen, die Waschwässer mit der ersten Flüssigkeit vereinigt, und die Masskolben bis zur Marke angefüllt. In einem Theil dieser Lösungen wurde das Quecksilber elektrolytisch, in einem anderen Theil das Halogen als Silberverbindung bestimmt. Das nicht gelöste Quecksilberbromid, resp. -jodid wurde mit rother rauchender Salpetersäure zersetzt, und das Quecksilber gleichfalls elektrolytisch ausgeschieden; aus diesem ergab sich die Menge des nicht gelösten Quecksilberhalogens.

Da die Verbindungen nur theilweise schmelzen und selbst nach längerem Liegen an der Luft noch Feuchtigkeit nachweisen lassen, die Quecksilberhalogene aber ohne Wasser krystallisiren, nehme ich an, dass diese Säuren Krystallwasser enthalten. Wahrscheinlich dient dieses Krystallwasser beim Erhitzen für einen Theil des vorhandenen Quecksilberhalogens der Verbindung als Lösungsmittel, wodurch sich das theilweise Schmelzen erklärt. Diese Vermuthung wird noch dadurch unterstützt, dass sich die Verbindungen nicht aus trockenem Halogenwasserstoff und Quecksilberhalogen bilden lassen; so nahmen $8 \cdot 7412 g$ höchst fein gepulvertes Quecksilberchlorid bei $1^1/_2$ stündigem Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nur um $0 \cdot 0021 g$ zu. Die Krystallwasserbestimmungen in den Säuren führten zu keinem Resultat, sie scheiterten hauptsächlich an dem Umstande, dass die Quecksilberhalogene schon bei Verdampfungstemperatur des Wassers ziemlich leicht sublimiren, was bewirkt, dass beim Vertreiben des Krystallwassers und des in der Halogenquecksilbersäure befindlichen Halogenwasserstoffs im Luftstrom stets Halogenquecksilber mitgerissen wird. [1]

[1] Rose (Handbuch der analytischen Chemie von Rose-Finkner, 1867 Bd. I, 323, Anmerk.) bemerkt, dass Quecksilberchlorid mit Wasserdämpfen

Chloroquecksilbersäure.

Die über diese Säure angestellten Beobachtungen stammen von J. Davy; ich habe dieselben durch meine Experimente bestätigt gefunden. Die Verbindung bildet lange, durchsichtige, farblose Nadeln, welche in der Wärme oder durch Feuchtigkeit sich zersetzen, indem sie Chlorwasserstoffsäure abgeben und trübe werden. Ihre Zusammensetzung ist den Analysen gemäss $HgCl_2$, HCl.

Analysen: I. 200 *cm*³ der mit Wasser zersetzten Verbindungen lieferten bei der Elektrolyse 0·3898 *g* Quecksilber, andere 200 *cm*³ derselben Lösung gaben 0·7580 *g* Silberchlorid, welchem 0·1874 *g* Chlor entsprechen, also ist das Atom-Verhältniss von Hg:Cl = 1:2·87.

II. 200 *cm*³ zersetzte Säure einer zweiten Darstellung schied 0·1061 *g* Quecksilber aus und die gleiche Menge Lösung erzeugte 0·2086 *g* Silberchlorid, mithin waren in der Substanz 0·0516 *g* Chlor und das Verhältniss von Hg: Cl = 1:2·74.

In derselben Art wurde in 3 anderen besonders dargestellten Antheilen das Atomenverhältniss mit 1 : 2·79, bezw. 2·71, bezw. 2·77 gefunden. Die bei —12° erhaltene Substanz zeigte das Verhältniss 1 Hg : 4·12 Cl.

Bromoquecksilbersäure.

Löwig, welcher sich mit der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Quecksilberbromid beschäftigte, will zwei verschiedene Säuren beobachtet haben, nämlich eine Verbindung $HgBr_2$, HBr und eine andere Säure $HgBr_2$, 2HBr, die erstere soll nur in der Wärme bestehen, die letztere in der Kälte.

Ich habe bei Temperaturen über 4° bloss die Verbindung $HgBr_2$, HBr erhalten, die der Chloroquecksilbersäure in Bezug

mitgerissen wird. Beim einfachen Eindampfen einer Lösung ist nach meinen Beobachtungen der Verlust an Quecksilber nicht wesentlich, wohl aber bei längerem Erhitzen bedeutend. Ich habe 200 *cm*³ einer Quecksilberchloridlösung direct und nach sechsstündigem Erhitzen im Wasserbade, während das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit erneuert wurde, elektrolysirt und im ersten Falle 0·5413 *g* Quecksilber, im anderen nur 0·3680 *g*, d. h. circa zwei Drittel der ursprünglichen Substanz gefunden.

auf Aussehen und Verhalten gegen Wärme und Feuchtigkeit vollständig gleicht.

Analyse: Die Bromverbindung in Wasser geworfen, schied weisses Quecksilberbromid ab. In der Lösung, welche auf 500 cm^3 aufgefüllt war, wurde in je 200 cm^3 0·0626 *g* Quecksilber und 0·0967 *g* Brom gefunden, also in den 500 cm^3 waren 0·1565 *g* Hg und 0·2418 *g* Br. Der Rückstand wurde mit rother rauchender Salpetersäure gelöst und auf 500 cm^3 aufgefüllt; in 200 cm^3 schieden sich 0·0748 *g* Quecksilber aus. Es waren also in den 500 cm^3 0·1870 *g* Hg, welchen 0·1493 *g* Br entsprechen. Die Verbindung enthielt somit auf 0·3435 *g* Hg 0·3911 *g* Br, das heisst Hg:Br = 1:2·85. Andere Bereitungen in derselben Art analysirt ergaben das Atomverhältniss 1 : 3·10 beziehlich 2·74. Die bei —12° entstandene Verbindung lieferte das Verhältniss 1 : 3·81.

Jodoquecksilbersäure.

Die Jodoquecksilbersäure soll nach Boullay mit drei verschiedenen Zusammensetzungen auftreten, nämlich als 2HJ, HgJ_2, HJ, HgJ_2 und als 3HJ, $2HgJ_2$; die erstere Verbindung existire in kalter, die zweite nur in warmer Lösung und die dritte krystallisirt. Die Art, wie Boullay auf mathematischem Wege zur dritten Formel kommt, ist mir nicht ganz verständlich. Ich habe die Existenz einer krystallisirten Verbindung HgJ_2, HJ constatirt, was auch einer von Gmelin ausgesprochenen Vermuthung vollständig gemäss ist. Die Verbindung besteht aus gelben Nadeln, welche sich leicht zersetzen und dann roth werden.

Analysen: I. Die mit Wasser zersetzte Verbindung schied rothes Quecksilberjodid aus, welches durch Dekantiren von der Flüssigkeit und Waschen mit Wasser getrennt wurde. Von der auf einen Liter aufgefüllten Flüssigkeit lieferten 200 cm^3 0·0493 *g* Hg und 0·3837 *g* AgJ, diesem entsprechen 0·2073 *g* J. Das Quecksilberjodid wurde mit rother rauchender Salpetersäure zersetzt und in einem Fünftel der Lösung 0·1515 Hg gefunden; diesem entsprechen 0·1875 *g* J, also insgesammt kommen auf 0·2008 *g* Hg, 0·3949 *g* J, entsprechend dem Atomverhältniss Hg:J = 1:3·14.

II. In einem anderen Falle wurde die Verbindung mit Natronlauge zersetzt, durch Hinzufügen von Silbernitrat und Salpetersäure 0·1817 *g* AgJ (entsprechend 0·0986 *g* J) ausgeschieden, dann das überschüssige Silber als Chlorid gefällt und im Filtrat das Quecksilber als Sulfid bestimmt. (Gefunden 0·0614 *g* HgS entsprechend 0·0529 *g* Hg.) Das Verhältniss ist also Hg:J = 1:2·93 At.

Eine dritte Bestimmung gab das Verhältniss 1 : 2·90.

Den beschriebenen drei Säuren der allgemeinen Formel HgX_3H entsprechen eine Reihe von bekannten Salzen, so das Kaliumquecksilberchlorid [1] KCl, $HgCl_2$ + aq, das Rubidiumquecksilberchlorid RbCl, $HgCl_2$, das Natriumquecksilberchlorid 2(NaCl, $HgCl_2$) + 3aq, das Ammoniumquecksilberchlorid AmCl, $HgCl_2$, das Calciumquecksilberchlorid $CaCl_2$, 2$HgCl_2$ + 6aq, das Strontiumquecksilberchlorid $SrCl_2$, 2$HgCl_2$ + 2aq, das Bariumquecksilberchlorid $BaCl_2$, 2 $HgCl_2$ + 2 aq, ferner das Kaliumquecksilberbromid KBr, $HgBr_2$, das Strontiumquecksilberbromid $SrBr_2$, 2 $HgBr_2$, das Magnesiumquecksilberbromid $MgBr_2$, 2$HgBr_2$ und das Kaliumquecksilberjodid KJ, HgJ_2, dann das Ammoniumquecksilberjodid 2(AmJ, HgJ_2) + 3 aq.

[1] Vergl. Graham-Otto, Anorg. Chemie, Bd. II, 3, 1079 u. f.

Diese Asymmetrie kann selbstverständlich in der verschiedenartigsten Art begründet sein, immerhin sind bedingsweise Vermuthungen über deren Ursachen zulässig.

Einmal wird die structurmässige Verknüpfung bei diesem asymmetrischen Kohlenstoffatome eine ziemlich bewegliche, jedenfalls eine beweglichere sein müssen, als bei jenem oder jenen im Cincholoiponreste, denn bei Temperaturerhöhung tritt bei ersterem stereochemische Umlagerung ein, bei letzteren nicht.

Das andere Mal kann man einige Arten der Bindung für das verknüpfende Kohlenstoffatom ausschliessen, so $-CH_2-$ oder $-CO-$; ferner ist sicher, dass, wenn es nicht mit einem Hydroxyl oder einer analogen Atomgruppe in Verbindung steht, es mindestens mit drei Valenzen an Kohlenstoff oder Stickstoff gebunden, der Cincholoipon liefernde Rest, die sogenannte zweite Hälfte, mit ihm also mindestens zweifach verknüpft sein muss. Selbstverständlich kann eine solche dreifache Bindung noch immer in Betracht kommen, wenn das asymmetrische Kohlenstoffatom ein Hydroxyl bindet. Wir erwähnen diesen Punkt hauptsächlich desshalb, weil uns vorkommt, dass diese Constitutionsverhältnisse bei richtiger Erkenntniss in befriedigender Weise erklären werden, warum Königs und der Eine von uns bisher zu so verschiedenen Ansichten über die „zweite Hälfte“ der Chinabasen gelangt sind.

Die Beziehungen der wichtigeren Chinaalkaloide untereinander lassen sich mit wenigen Worten dahin zusammenfassen, dass Chinin, Chinidin und Chinicin aller Wahrscheinlichkeit nach structuridentisch, und stereochemisch isomer sind, ebenso Cinchonidin, Cinchonin und Cinchonicin. Die ersten Glieder der zwei Gruppen sind den Linksweinsäuren analog, die folgenden den Rechtsweinsäuren, die letzten der optisch nichtactiven Weinsäure vergleichbar, vermuthlich der sogenannt inactiven. Die Analogie ist nur annähernd, denn die optische Activität verschwindet bei den Chinaalkaloiden durch die Umlagerung nicht vollständig.

Die Chinaalkaloide enthalten mindestens zwei, aller Wahrscheinlichkeit nach mehr asymmetrische Kohlenstoffatome, für letzteres sprechen unter Anderem die neuen vier Umlagerungs-

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. V. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XI. SITZUNG VOM 9. MAI 1889.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft IX—X (November-December 1888) des XCVII. Bandes, Abtheilung II. a, der Sitzungsberichte, ferner das Heft III (März 1889) des X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Hofrath V. v. Zepharovich in Prag übersendet eine Abhandlung: „Uber Vicinalflächen an Adularzwillingen nach dem Baveno-Gesetze.“

Das c. M. Herr Prof. Dr. E. Ludwig übersendet eine in seinem Laboratorium von den Herren Prof. Dr. J. Mauthner und Dr. W. Suida ausgeführte Arbeit: „Über die Gewinnung von Indol aus Phenylglycocoll.“

Das c. M. Herr Prof. Richard Maly in Prag übersendet eine Arbeit von Herrn Friedrich Emich, suppl. Professor an der k. k. techn. Hochschule in Graz: „Über die Amide der Kohlensäure“ (II. Mittheilung).

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Zur Theorie der Congruenzen.“
2. „Zur Theorie der Kettenbrüche.“

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer in Wien übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit:

„Zur Kenntniss einiger nicht trocknenden Öle,“ von K. Hazura und A. Grüssner.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet folgende II. Mittheilung über die Ergebnisse seiner fortgesetzten Untersuchungen: „Über Knochentransplantation.“

Ferner übersendet Herr Prof. Adamkiewicz eine Abhandlung: „Über die Nervenkörperchen im physiologischen und im pathologischen Zustande.“

Herr Prof. Dr. M. v. Nencki in Bern übersendet folgende Mittheilung: „Die Prüfung der käuflichen Reagentien zur Elementaranalyse auf ihre Reinheit."

Ferner übersendet Herr Prof. v. Nencki folgende in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchungen über die Zersetzung des Eiweisses durch anaëobe Spaltpilze: 1. „Die aromatischen Spaltungsproducte," von M. v. Nencki; 2. „Zur Kenntniss der bei der Eiweissgährung auftretenden Gase," von M. v. Nencki und N. Sieber — und eine Arbeit: „Über die Bildung der Paramilchsäure durch Gährung des Zuckers," von M. von Nencki und N. Sieber.

Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup an der k. k. Universität in Graz übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Benzoylverbindungen von Alkoholen, Phenolen und Zuckerarten."

2. „Über die Constitution des Traubenzuckers."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Experimental-Untersuchungen über das periodische Gesetz." (I. Theil), von Dr. Bohuslav Brauner, Privatdocent für Chemie an der k. k. böhmischen Universität in Prag.
2. „Untersuchungen in der musikalischen Psychologie und Akustik," von K. Stecker, Lector für Musiktheorie an der k. k. böhmischen Universität und Professor an der Orgelschule in Prag.
3. „Über Kantengerölle in Böhmen," von Prof. Č. Zahálka in Raudnitz.

Das w. M. Herr Prof. Dr. Friedrich Brauer überreicht den in Verbindung mit Herrn Julius Edl. v. Bergenstamm verfassten IV. Abschnitt der Zweiflügler des k. k. Naturhistorischen Hofmuseums in Wien, enthaltend: „Vorarbeiten zu einer Monographie der *Muscaria schizometopa*. Pars I. Synopsis der Gattungen."

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak bespricht eine Arbeit des Herrn Prof. F. Becke in Czernowitz: Über die

Krystallform des Traubenzuckers und optisch activer Substanzen im Allgemeinen."

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht drei in seinem Laboratorium von Herrn Dr. Fritz Blau ausgeführte Arbeiten:

1. „Neuerungen beim gebräuchlichen Verbrennungsverfahren."
2. „Notiz zur Darstellung von Mono- und Dibrompyridin."
3. „Über die trockene Destillation pyridincarbonsaurer Salze. I. Destillation des picolinsauren Kupfers."

Herr Prof. Lieben überreicht ferner eine von Herrn C. Reichl, Professor an der k. k. Staatsoberrealschule im II. Bezirk in Wien, ihm übergebene Notiz, betitelt: „Eine neue Reaction auf Eiweisskörper."

Herr Anton Handlirsch überreicht den IV. Theil seiner in dem k. k. Naturhistorischen Hofmuseum im Wien ausgeführten Arbeit: „Monographie der mit *Nysson* und *Bembex* verwandten Grabwespen."

Herr Hugo Zukal in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Entwicklungsgeschichtliche Untersuchungen aus dem Gebiete der Ascomyceten."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Escary, J., Mémoire sur le Problème des Trois Corps. Constantine, 1889; 4⁰ (Autogr.).

Johnston, R. M., Systematic Account of the Geology of Tasmania. Published by the Authority of the Government. Hobart Town, 1888; 4⁰.

Royal College of Physicians of Edinburgh, Reports from the Laboratory of the Royal College of Physicians of Edinburgh. Edited by J. Batty Tuke and G. Sims Woodhead. Vol. I. Edinburgh and London, 1889; 8⁰.

Beiträge zur Chemie des Zinns.

I. Zinnsulfid und Sulfozinnsäure

von

L. Storch.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1889.)

Vor einiger Zeit machte ich die Beobachtung, dass eine Zinnchloridlösung nach Zusatz von Ammoniumoxalat bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag liefert, der in seinem Aussehen völlig verschieden von dem bei Abwesenheit des Oxalat gefällten Zinnsulfid war. Das im ersten Falle erhaltene Sulfid hatte eine braunrothe Farbe von der Nuance des Eisenhydroxyds, war sehr voluminös, liess sich aber, wenn die Flüssigkeit nach der Fällung erwärmt worden war, gut filtriren und mit reinem Wasser waschen. Operirt man mit Schwefelwasserstoffwasser, so kann man leicht wahrnehmen, dass die Abscheidung dieses Niederschlages nicht sofort erfolgt, sondern dass dem Auftreten desselben das einer intensiv gelben bis gelbrothen klaren Lösung vorangeht, aus der sich erst nach und nach jener Niederschlag abtrennt.

Dieselbe Erscheinung tritt auch auf, wenn an Stelle des Ammoniumoxalats das Kaliumsalz der Oxalsäure benützt wird.

Enthält die Zinnchloridlösung eine grössere Menge Salzsäure oder wurde Chlorammonium vor der Fällung zugesetzt, so treten diese Erscheinungen nicht auf, sondern die Fällung des gewöhnlichen gelben Zinnsulfids.

Auch bernsteinsaures, weinsaures oder essigsaures Ammoniak beeinflusst die Fällung nicht in diesem Sinne; bei Verwendung

von citronensaurem Ammoniak tritt die Gelbfärbung der Lösung nur höchst vorübergehend auf, worauf dann ein gelber Niederschlag entsteht.

Was den erwähnten rothbraunen Niederschlag anbelangt, so konnte er entweder eine bisher noch nicht beobachtete Modification des gewöhnlichen Zinnsulfids, oder Metazinnsulfid, Zinnsesquisulfid, Sulfozinnsäure oder auch eine chlor- oder oxalsäurehaltige Verbindung des Zinnsulfids sein.

Er löst sich leicht in schwach erwärmter, concentrirter Salzsäure; die so erhaltene Lösung wird durch einen Überschuss von concentrirter Salzsäure, Natronlauge, Weinsäure und Ammoniak nicht getrübt, durch Zinnchlorür nicht gefärbt, während die Lösung des Metazinnsulfid, wie ich durch Parallelversuche feststellte, gefällt, respective gelb gefärbt wird.

Ammoniak, Natronlauge und Natriumcarbonat lösen den Niederschlag zu einer klaren Flüssigkeit, während Metazinnsulfid trübe Lösungen gibt und Zinnsesquisulfid braunschwarzes Zinnsulfür zurücklässt.

Ferner war der Niederschlag chlor- und oxalsäurefrei, was sich bei der Behandlung der ammoniakalischen Lösung mit Silbernitrat und der Schwefelammoniumlösung mit Calciumchlorid ergab.

Es lag somit weder Metazinnsulfid, noch Zinnsesquisulfid, noch eine Chlor oder Oxalsäure enthaltende Verbindung vor.

Auch überzeugte ich mich, dass Orthozinnchloridlösungen, wie ich solche immer, und zwar nach erfolgter Prüfung mit Zinnchlorür, dem weitaus empfindlichsten Mittel zur Auffindung von Metazinnchlorid, anwandte, durch den Zusatz von Oxalaten keinerlei Umwandlungen in Metazinnchlorid erfahren.

Nachdem ich die Beobachtung gemacht hatte, dass das Entstehen dieses braunen Niederschlages an das vorherige Auftreten der weniger oder mehr tief nuancirten Gelbfärbung der Flüssigkeit gebunden ist, so versuchte ich zuerst die Bedingungen für das vorherige Auftreten dieser zu ermitteln und den unter den günstigsten Verhältnissen erzeugten Niederschlag der Analyse zuzuführen.

Vorerst wurde unter Zuhilfenahme von Zinnchloridlösungen und Kaliumoxalatlösungen von bestimmtem Gehalte constatirt,

dass die Menge der letzteren nicht so gross genommen werden muss, um einen totalen Umsatz von Zinnchlorid und Kaliumoxalat zu erreichen, sondern dass schon die Hälfte der theoretischen Menge des Oxalat hinreicht, um das Auftreten einer kurze Zeit während Gelbfärbung der Flüssigkeit zu bewirken. Dies veranlasst zu der Annahme, dass nicht der Umsatz des Zinnchlorids zu einem Salz einer schwächeren Säure, sondern das Vorhandensein der Oxalsäure die Ursache dieses Phänomens sei, was sich auch, wie schon oben erwähnt, gezeigt hat.

Die verwendete Zinnchloridlösung hatte eine Concentration von 10·8% $SnCl_4+5aq$; die Oxalsäurelösung enthielt 5% krystallisirte Säure. Die Flüssigkeitsmenge betrug stets 30 cm^3; in diese wurde Schwefelwasserstoff in raschem Strome eingeleitet.

Bei einem Verhältniss von 2 cm^3 Zinnchloridlösung : 3 cm^3 Oxalsäurelösung : 25 cm^3 Wasser war die Färbung der Flüssigkeit eine intensiv gelbe. Die Farbe des daraus nach 1—2 Minuten ausfallenden Niederschlages dunkelbraun. Bei 1 cm^3 Oxalsäurelösung trat auch Gelbfärbung auf, der Niederschlag war jedoch viel heller. Eine Erhöhung der Oxalsäuremenge bewirkte die Verzögerung des Eintritts der Gelbfärbung und Fällung. Bei 5 cm^3 Zinnlösung und 30 cm^3 Oxalsäurelösung begann die Gelbfärbung nach fünf Minuten wahrnehmbar zu werden, nach zehn Minuten war sie in eine intensiv rothbraune übergegangen. Bei einem Verhältniss der Lösung von 1 : 30 trat selbst nach 16 Stunden keinerlei Färbung ein.

Das angegebene Verhältniss 2 : 3 : 25 entspricht dem von 1 Mol. Zinnchlorid und 2 Mol. Oxalsäure, letztere in 0·5%iger Lösung.

Zu den folgenden Versuchen diente eine Lösung von 115 *g* krystallisirtem Zinnchlorid ($SnCl_4+5aq$) im Liter und eine Oxalsäurelösung von 10%.

Je 50 cm^3 dieser Lösungen wurden auf 1 *l* gebracht und Schwefelwasserstoff im raschen Strome durchgeleitet. Nach fünf Minuten war die Flüssigkeit intensiv dunkelgelb gefärbt, nach einer weiteren Minute trat schon Trübung ein. Zur rascheren Abscheidung des Niederschlags wurde die Flüssigkeit erwärmt und dann filtrirt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und

noch im feuchten Zustande mit Bromwasser und etwas Salzsäure bei gelinder Temperatur oxydirt. Nachdem dies geschehen, wurde der Überschuss des Broms durch Zusatz von Ammoniak zerstört, und endlich aus der wieder angesäuerten Lösung das Zinn als Sulfid gefällt. Im Filtrate von diesem wurde die Schwefelsäure bestimmt.

Es wurden 0·5094 *g* SnO_2 und 1·6017 *g* $BaSO_4$, woraus sich das Atomverhältniss

$$Sn : S = \frac{0\cdot5094}{150\cdot72} : \frac{1\cdot6017}{232\cdot68} = 1 : 2\cdot036$$

ergibt, erhalten. Somit hatte der Niederschlag 1·8% Schwefel mehr als das Sulfid.

Die Analyse des braunen Niederschlages von einer zweiten Darstellung, bei der jedoch die Fällung in der Kälte erfolgte und auch das Auswaschen mit kaltem Wasser vorgenommen wurde, lieferte folgende Zahlen: 0·5489 SnO_2 und 1·7348 $BaSO_4$, somit das Atomverhältniss:

$$Sn : S = \frac{0\cdot5489}{150\cdot72} : \frac{1\cdot7348}{232\cdot68} = 1 : 2\cdot047.$$

Es hat somit im ersten Falle, als die Fällung durch Erhitzen und das Waschen mit heissem Wasser vorgenommen worden war, ein kleiner Verlust an im Niederschlage enthaltenem Schwefelwasserstoff stattgefunden. Die geringe Differenz gegenüber der normalen Zusammensetzung des Zinnsulfids liess es mir wünschenswerth erscheinen, den Vergleich dieser Niederschläge mit einem in gewöhnlicher Weise unter den gleichen Verhältnissen gefällten eigelben Zinnsulfid auszuführen, da es nicht ausgeschlossen war, dass ein solches in Folge des mitgerissenen Zinnchlorids, Zinnoxyds oder eventuell Oxychlorids, ein weit niedrigeres Atomverhältniss geben könnte als 1 : 2.

Barfoed bespricht in seiner Arbeit „Über die isomeren Zinnsäuren“[1] auch das Verhalten des Schwefelwasserstoffs diesen Körpern gegenüber. Das eigelbe Zinnsulfid, das aus sehr säurearmen Lösungen rothgelb oder orangengelb gefällt wird, wird

[1] J. pr. Ch. **101**, 369.

nach dem Trocknen dunkler, fast schwarzbraun, und lässt sich zu einem hellbraunen Pulver zerreiben. Beim Trocknen riecht es fortwährend nach Schwefelwasserstoff und enthält auf 59 Theile Zinn 25·1—30·9 Theile Schwefel, also 1·57—1·93 Atome. Der Niederschlag enthält daher, ebenso wie das von Barfoed beschriebene Metasulfid, Zinnsäure, war aber chlorfrei.

Ein unter den gleichen Verhältnissen, wie oben, aber ohne Anwendung von Oxalsäure, gefälltes, eigelbes Zinnsulfid ergab: 0·5524 SnO_2 und 1·6970 $BaSO_4$.

Es stehen somit Zinn und Schwefel in diesem Niederschlage im Atomverhältniss

$$Sn : S = \frac{0 \cdot 5524}{150 \cdot 72} : \frac{1 \cdot 6970}{232 \cdot 68} = 1 : 1 \cdot 990;$$

die Annäherung an das Verhältniss 1 : 2 ist hier eine bedeutend weiter gehende als in Barfoed's Versuchen.

Um auch noch die Frage zu entscheiden, ob ein besonderes Hydrat des Zinnsulfids vorliegt oder nicht, wurde das in obiger Weise gefällte Zinnsulfid völlig absitzen gelassen, und der in der Flüssigkeit vorhandene Schwefelwasserstoff durch Auskochen (*a*), in einer andern Partie durch Einleiten von Kohlensäure, bei gewöhnlicher Temperatur entfernt (*b*), der Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, und endlich auf Uhrgläser gestrichen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der sehr voluminöse Niederschlag trocknete zu einem dünnen, schwarzbraunen, rissigen Häutchen zusammen, das, wo es am Glas anlag, lebhaften Glanz besass. In dünnen Schichten war es rothbraun durchscheinend; das durch Zerreiben erhaltene Pulver hauchte Schwefelwasserstoff aus.

0·4444 *g* des nach *a* bereiteten Niederschlages gaben

$$0 \cdot 3500\ g\ SnO_2 \text{ oder } 62 \cdot 08\%\ Sn,$$

0·8063 *g* des nach *b* erhaltenen

$$0 \cdot 6362\ g\ SnO_2 \text{ oder } 62 \cdot 19\%\ Sn.$$

SnS_2 verlangt 65·00% Sn; $SnS_2 + \frac{1}{2}H_2O$ 61·9[illegible]

Mit Vernachlässigung des oben gefundenen schusses würde demnach dem getrockneten N

nahe die Zusammensetzung zukommen, die durch die Formel $SnS_2 + \frac{1}{2} H_2O$ ausgedrückt wird.

Ausser den oben angeführten qualitativen Reactionen sprechen auch die zuletzt angeführten Analysen gegen das Vorhandensein von Metazinnsulfid. Drechsel,[1] der diesen Körper als einen gelbbraunen Niederschlag beschreibt, fand die Zusammensetzung des lufttrockenen Sulfids entsprechend der Formel $SnS_2 + 2H_2O$ und nach dem Trocknen bei 140° entsprechend $SnS_2 + H_2O$. Das Metazinnsulfid Drechsel's hatte daher selbst nach dem Trocknen bei erhöhter Temperatur noch einen höheren Wassergehalt als der von mir erhaltene Niederschlag nach mehrstündigem Verweilen im Vacuum.

Ferner musste Drechsel zur Erzielung eines chlor-, beziehungsweise oxydfreien Sulfids die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs mehrere Tage währen lassen, während bei der Herstellung der obigen Niederschläge Schwefelwasserstoff nie länger als $^3/_4$ Stunden eingeleitet worden war.

Aber auch Sulfozinnsäure, der nach Kühn die Zusammensetzung SnS_3H_2 zukommt, oder Zinnsesquisulfid Sn_2S_3 konnte die Verbindung nicht sein.

Es lag somit, wie die obigen Erörterungen wohl ohne Zweifel ergeben, ein Orthozinnsulfid vor, das noch einen geringen Rückhalt an Schwefelwasserstoff besass, den es auch noch nach dem Trocknen besass, wenngleich beim Zerreiben des getrockneten Niederschlags ein weiteres Aushauchen von Schwefelwasserstoff erfolgte. Da nun dieses Sulfid aus der intensiv gefärbten, mit Schwefelwasserstoff gesättigten, oxalsäurehältigen Zinnchloridlösung ausfiel, so hatte diese ein erhöhteres Interesse, da sie möglicherweise Orthosulfozinnsäure enthalten konnte, die unter Wasser, oder richtiger durch dieses eine Abspaltung von Schwefelwasserstoff erfahren, und in ihr Anhydrid SnS_2 übergegangen, das dem Dissociationsgrade, der von der Flüssigkeitsmenge und Temperatur abhängig sein wird, entsprechend, einen Gehalt an Schwefelwasserstoff, respective unzersetzter Sulfozinnsäure enthält.

---

[1] ...h. (2). 3, 472.

Ich suchte daher die Bedingungen zu ermitteln, die zur Herstellung einer beständigen Lösung dieser vermeintlichen Sulfozinnsäure führen.

Es war von vornherein abzusehen, dass dabei sowohl auf das gegenseitige Verhältniss der Ingredientien, Zinnchlorid, Oxalsäure und Schwefelwasserstoff, als auch auf deren Verhältniss zum Lösungsmittel Rücksicht zu nehmen sein wird. Die Zinnchloridlösung war wieder eine immer frisch bereitete, möglichst säurefreie Lösung von krystallisirtem Zinnchlorid; Schwefelwasserstoff wurde, um die Menge desselben zu kennen, als nach jedem Entnehmen auf seinen Gehalt geprüftes Schwefelwasserstoffwasser angewendet. Die erstere Lösung enthielt 20·5% $SnCl_4+5aq$, die Oxalsäurelösung war 10%ig, das Schwefelwasserstoffwasser enthielt zwischen 1·75 und 1·92 *mg* Schwefelwasserstoff im Cubikcentimeter.

In den folgenden zwei Tabellen sind die Versuchsergebnisse niedergelegt; das Zeichen + in der letzten Columne bedeutet, dass beim Zusammenbringen der Agentien entweder sofort oder innerhalb einiger Minuten eine Gelbfärbung auftrat, die sich nach höchstens 15 Minuten zu einer tief braungelben steigerte, nach weiteren 15 Minuten bis zwei Stunden war ein Niederschlag abgeschieden. Das Zeichen — zeigt an, dass selbst eine Gelbfärbung nicht eingetreten ist; ± bedeutet, dass wohl eine geringe Färbung ohne Steigerung der Nuance eintrat, die jedoch bald einer gelben Trübung, respective sehr geringen Fällung Platz machte.

In Tabelle I ist für die Berechnung des Schwefelwasserstoffs das Mittel aus der Bestimmung des Gehaltes seiner Lösung zu Beginn und zu Ende der Versuchsreihe gewählt worden; bei den Versuchen II erfolgte die Gehaltsbestimmung nach jedem Versuche.

Tabelle I.

Nr.	I. Zinnchlorid *g*	II. Oxalsäure *g*	III. H_2S *g*	IV. Flüssigkeitsmenge cm^3	III. theor. M.	$\frac{I}{IV}$	$\frac{II}{IV}$	$\frac{III}{IV}$	
						Percent			
1	2·03	1·0	0·410	270	1·04	0·75	0·37	0·15	±
2	2·03	1·5	0·410	275	1·04	0·74	0·55	0·15	±
3	2·03	2·5	0·410	285	1·04	0·71	0·88	0·15	±

Nr.	I. Zinn-chlorid *g*	II. Oxal-säure *g*	III. H_2S *g*	IV. Flüssig-keits-menge cm^3	III. theor. M.	$\frac{I}{IV}$ Percent	$\frac{II}{IV}$	$\frac{III}{IV}$	
4	2·03	5·0	0·410	310	1·04	0·65	1·61	0·13	+
5	2·03	6·0	0·410	320	1·04	0·63	1·87	0·13	+
6	2·03	6·0	0·753	520	1·91	0·39	1·15	0·14	+
7	2·03	6·0	0·410	520	1·04	0·39	1·15	0·08	—
8	2·03	6·0	0·753	720	1·91	0·28	0·83	0·11	—
9	2·03	6·0	0·502	520	1·28	0·39	1·15	0·10	—
10	2·03	7·5	0·410	335	1·04	0·61	2·24	0·13	±
11	2·03	10·0	0·410	360	1·04	0·56	2·77	0·12	—

Tabelle II.

Nr.	I.	II.	III.	IV.	III. theor. M.	I/IV	II/IV	III/IV	
13	2·03	6·0	0·416	400	1·05	0·508	1·50	0·104	±
14	2·03	6·0	0·535	500	1·38	0·406	1·20	0·107	±
15	2·03	6·0	0·597	500	1·54	0·406	1·20	0·119	+
16	2·03	6·0	0·630	600	1·60	0·338	1·00	0·105	+
17	2·03	6·0	0·624	400	1·58	0·508	1·50	0·156	+
18	2·03	10·0	0·741	500	1·88	0·406	2·00	0·148	±

Aus Tabelle I und II ergibt sich Folgendes: Zur Herbeiführung der mehrfach erwähnten Erscheinung ist in erster Reihe ein bestimmtes Quantum an Oxalsäure nöthig, das aber auch nicht weit überschritten werden darf. Innerhalb gewisser Concentrationsgrenzen, wie sie die Versuche 3—5, 10 und 11 aufweisen, muss die Oxalsäuremenge die 7—8fache der Zinnmenge sein, oder 7—8 Mol.[1] auf 1 Atom Zinn betragen. In zweiter Reihe ist zu ersehen, dass bei nahezu gleichbleibender Concentration der Lösung unter sonst gleichen Verhältnissen (Versuche 6, 7 und 9; 14 und 15; 13 und 17) nur bei einem höheren Gehalt der Lösung an Schwefelwasserstoff die Reaction gelingt, und dass

[1] Diese Angabe steht mit einer früheren nicht im Widerspruche. Etwa 2—3 Mol. Oxalsäure waren nöthig, um einen braunen Niederschlag von tiefster Nuance entstehen zu lassen, 7—8 Mol. jedoch, um die Erscheinung der intensivsten Gelbfärbung von relativ grösster Haltbarkeit zu erzielen.

ferner bei einer grösseren Verdünnung unter gleichbleibendem Verhältnisse zwischen Zinn und Oxalsäure die Concentration der Schwefelwasserstofflösung eine grössere sein muss (Versuche 5, 6 und 7), und zwar scheint die nothwendige Schwefelwasserstoffmenge mit der Flüssigkeitsmenge nicht proportional zu steigen, das heisst der Percentgehalt an Schwefelwasserstoff kann bei einer grösseren Verdünnung ein etwas niedrigerer sein, so dass nur das Wachsen des Verhältnisses zwischen der vorhandenen und der theoretischen Menge des Schwefelwasserstoffs bei zunehmender Verdünnung Bedingung ist. (Versuche 14 und 16.)

Aus diesen Versuchen ist es ersichtlich, dass es auf dem eingeschlagenen Wege nicht möglich ist, soweit haltbare Zinnsulfidlösungen darzustellen, um sie der Untersuchung unterwerfen zu können, doch gaben sie mir einen Fingerzeig, in welcher Art diese Aufgabe zu lösen wäre.

Da eine grössere Menge Oxalsäure als auch eine nicht allzugrosse Salzsäuremenge die Reaction vollständig zu verhindern vermag, so schien es möglich, durch möglichste Verminderung der einen oder der andern dauerhafte Lösungen zu erzielen. Ich schlug daher den Weg der Fällung des Zinnsulfid in neutraler Lösung ein. Auf die Fällung in saurer Lösung werde ich unten noch einmal zurückkommen.

Ausscheidung des Zinnsulfids in neutraler Lösung.

O. B. Kühn gibt in seiner Arbeit: „Über die Sulfostannate"[1] an, dass Natriumsulfostannat in richtiger Concentration mit Salzsäure oder Essigsäure versetzt, ohne bemerkenswerthe Schwefelwasserstoffentwicklung einen braunen Niederschlag gibt, den er als Sulfozinnsäure SnS_3H_2 erkannte.

Die mit Oxalsäure bei der Fällung des Zinns in saurer Lösung gemachten Erfahrungen machten es wahrscheinlich, dass diese Säure auch hier eine von der Salzsäure verschiedene Rolle spielen werde und ich so zu der erwähnten beständigen Lösung eines Zinnsulfids gelangen könnte.

Das Natriumsulfostannat war abweichend von Kühn aus Natriumstannat gewonnen, das in concentrirter, heisser Lösung mit Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung behandelt wurde.

[1] Annal. d. Ch. 84, 110.

Aus dieser Lösung wurden zuerst durch eine kleinere Menge Alkohol die Verunreinigungen, vor Allem Eisen, in Form einer schwarzgrünlichen, krystallinischen Masse mit einem Theil des Sulfostannat gefällt und dann dieses selbst durch einen Überschuss von Alkohol; so wurde eine fast weisse Krystallmasse erhalten. Diese enthielt 30·4% Sn, 29·1% S, 0·5% SO_3 und 16·7% Na (nach Abzug der an Schwefelsäure gebundenen Menge).

Einige Vorversuche mit Oxalsäure und Salzsäure, bei welchen die angewendeten Säuremengen jene zur Neutralisation des als Sulfid vorhandenen Natriums nur wenig überstiegen, lehrten, dass thatsächlich auch hier die erstere anders wirke, als die letztere. Während der Zusatz der Salzsäure sofort unter Schwefelwasserstoffentwicklung die Abscheidung eines Niederschlages bewirkt, zeigte sich bei Oxalsäure eine merklich geringe Entwicklung dieses Gases und eine, allerdings nur etwa 20 Minuten beständige, klare Lösung von braungelber Farbe.

Für die folgenden Versuche wurden Sulfostannatlösungen benützt, welche 10—12 *g* des oben erwähnten Sulfostannats im Liter enthielten, und für jede Lösung die zur Neutralisation nöthige Säuremenge durch Titration mit Salzsäure unter Anwendung von Äthylorange als Indicator bestimmt, wobei die Endreaction durch Tüpfeln erkannt wurde.

I. Oxalsäure.

Es wurden wechselnde Säuremengen mit bestimmten Wassermengen zusammengebracht und in diese Mischung die Sulfostannatlösung in dünnem Strahle unter Umschwenken einfliessen gelassen. Unter der Bezeichnung „trüb“ ist das Auftreten jener Erscheinung verstanden, welche sogenannte colloidale Lösungen auszeichnet: trüb im auffallenden, völlig klar im durchfallenden Lichte. Als „undurchsichtig“ wurde die Lösung angesehen, wenn eine etwa 10 *cm* hohe Schichte das Erkennen von unter das Gefäss gebrachter schwarzer Druckschrift auf weissem Grunde nicht mehr gestattete.

a) Die Sulfostannatlösung enthielt 10·2388 *g* des Salzes im Liter. 50 cm^3 entsprachen 3·725 cm^3 Normalsäure, oder 2·345 cm^3 Oxalsäure von 10%.

	Oxal-säure	Sulfo-stannat	Wasser	Farbe der Lösung	Trüb nach	Undurchsichtig nach
1	2·9 cm^3	50 cm^3	50	braungelb	1 Min.	5 Min.
2	3·7	50	50	„	3 Std.	
3	4·2	50	50	„	3 Std.	
4	4·7	50	25	„	—	4 Std.
5	4·7	50	50	„	10 Min.	
6	4·7	50	150	„	∞	nach 7 Std. noch klar.
7	9·4	50	50	hellgelb	—	
8	9·4	50	150	„	—	

b) Die Sulfostannatlösung enthielt 10·7674 *g* des Salzes im Liter. 50 cm^3 entsprachen 3·852 cm^3 Normalsäure oder 2·427 cm^3 Oxalsäure.

	Oxal-säure	Sulfo-stannat	Wasser	Farbe der Lösung	Trüb nach	Undurchsichtig nach
9	1·2 *cm*	50 cm^3	50	gelb	$1^1/_4$ Std.	$3^1/_2$ Std.
10	1·55	50	150	„	12 Std.	—
11	2·45	50	50	dunkelgelb	$^1/_2$ Min.	1 Min.
12	2·45	50	150	„	25 Min.	1 Std.
13	2·45	50	250	„	nach 26 Std. noch klar.	
14	3·1	50	50	braungelb	1 Min.	3 Min.
15	3·1	50	150	„	15 Min.	$1^1/_3$ Std.
16	4·9	50	50	„	1 Std.	$4^1/_2$ Std.
17	7·3	50	50	gelb	50 Min.	$2^1/_3$ Std.
18	9·7	50	50	„	35 Min.	$2^1/_3$ Std.

Mit Hinblick auf den weiter einzuschlagenden Weg zur Erforschung der Natur der Sulfidlösung war vor Augen zu halten, dass die Fähigkeit der Oxalsäure, die der Salzsäure abgeht, eine solche Erscheinung zu veranlassen, entweder 1. eine specifische Eigenschaft der Oxalsäure ist, oder 2. der zweibasischen, organischen Säure, oder 3. der gegenüber Salzsäure weit schwächeren Säure zukommt.

Zur Entscheidung dieser Verhältnisse wählte ich zuerst die

II. Phosphorsäure.

10 *cm*³ der verwendeten Säure enthielten 0·331 *g* H_3PO_4. Zur Verwendung gelangten dreierlei Sulfostannatlösungen:

a) 50 *cm*³ brauchten 4·047 *cm*³ Normalsäure, oder 4·00 *cm*³ Phosphorsäure, wenn bei der Wirkung auf das Sulfostannat Na_3PO_4 entsteht.

b) Für 50 *cm*³ dieser Lösung wurden 3·85 *cm*³ Normalsäure, beziehungsweise 5·7 *cm*³ obiger Phosphorsäure benöthigt, wenn Na_2HPO_4 entsteht.

c) Zur Neutralisation von 50 *cm*³ waren 3·725 *cm*³ Normalsäure erforderlich, respective 10·9 *cm*³ Phosphorsäurelösung, wenn das Salz NaH_2PO_4 gebildet wird.

Lösung	Säure	Sulfostannat	Wasser	Farbe der Lösung	Trüb nach	
a	4·00	50	250	braungelb	∞	nach mehreren Tagen noch klar.
b	5·7	50	50	vorübergehend Färbung, worauf brauner Niederschlag.		
b	5·7	50	150	gelb	nach 2 Tagen noch klar.	
b	5·7	50	250	„		
c	7·3	50	50	sofortige gelbe Ausscheidung.		
c	11·1	50	50			

Verhalten verschiedener Säuren gegen Sulfostannat.

Nachdem durch die vorangehenden Versuche gezeigt worden war, dass auch Phosphorsäure dieselben Erscheinungen wie Oxalsäure hervorzurufen vermag, fiel die Möglichkeit, wonach hier specifische Wirkungen dieser letzteren Säure, in der Bildung einer besonderen Art von Doppelsalzen auftretend, vorlägen, ausser Betracht.

Die Frage jedoch, ob nicht eine Polybasicität der Säure zur Herbeiführung der Erscheinung nöthig sei, hatte allerdings eine Beantwortung noch nicht erfahren. Ich richtete deshalb mein

Augenmerk auch auf einbasische Säuren, und liess mich von der Überlegung leiten, dass hier wohl die Stärke der Säure, respective ihre Affinität oder Avidität ins Gewicht falle.

Ich verwendete desshalb eine Reihe von Säuren zur Zersetzung des Sulfostannats, sowohl ein- als auch mehrbasischer, deren relative Affinität ermittelt war, und die auch leichter zugänglich waren. Zur Ausführung der folgenden Versuche diente eine Sulfostannatlösung, die 11·32 *g* Sulfostannat im Liter enthielt. 50 cm^3 derselben brauchten zur Neutralisation 4·05 cm^3 Normalsäure, oder von den angegebenen Säuren folgende Mengen:

Chlorwasserstoffsäure ($J_1 = 1·07$)...3·78 cm^3,
(1/2) Schwefelsäure ($J_1 = 1·003$)........4·04 „
Dichloressigsäure ....0·56 *g*
(1/2) Oxalsäure (10%)................2·55 cm^3,
(1/3) Phosphorsäure...................4·00 „
Monochloressigsäure..............0·38 *g*
(1/2) Weinsäure.....................0·303 „
(1/3) Citronensäure ....0·283 „
(1/2) Bernsteinsäure ....0·238 „
Essigsäure.....................0·243 „

Säure	Avidität	Säuremenge	Sulfostannat	Wasser	Färbung der Lösung	
Salzsäure	100	3·8 cm^3	50	250 cm^3	—	sofort scheidet sich ein gelber Niederschlag aus
„	100	3·8 „	50	500	gelb trüb, nach einiger Zeit schmutzige Fällung.	
Schwefelsäure	60·5	4·05 „	50	250	—	gelber Niederschlag
Dichloressigsäure .	25·1	0·67 *g*	50	250	—	
Oxalsäure........	18·6	2·6 cm^3	50	250	braungelb	nach 48 Std. völli[g] klar
Phosphorsäure ...	6·7	4·0 „	50	250	„	
Monochloressigs...	4·7	0·45 *g*	50	250	„	nach 24 St. getr[übt]
„	4·7	0·45 „	50	500	„	„ 48 „ völl[ig] klar
Weinsäure	2·3	0·31 „	50	250	„	nach 24 St. getr[übt]
Citronensäure	1·7	0·29 „	50	250	„	„ 48 „ völl[ig] klar
Bernsteinsäure ...	0·54	0·24 „	50	250	„	
Essigsäure	0·7?	0·245„	50	250	„	

Die Phosphorsäure, Oxalsäure und Citronensäure enthaltende Lösung war selbst nach mehreren Monaten, in ganz gefüllten und verschlossenen Flaschen aufbewahrt, völlig klar geblieben.

Die Werthe für die Avidität sind die Mittel der von Ostwald mit Hilfe der Methylacetatmethode, der Inversionsmethode und jener auf der Leitungsfähigkeit von Lösungen fussenden Methode erhaltenen Zahlen für die Affinitätsconstante. Die nach diesen Methoden sich ergebenden Zahlen stimmen bis auf die für Essigsäure sehr gut überein, zeigen jedoch eine ziemliche Abweichung jenen gegenüber, die Thomsen auf thermochemischem Wege erhielt. Dies macht sich besonders bei der Phosphorsäure bemerkbar, während aus Ostwald's Versuchen der Werth 6·7 hervorgeht, also ein bedeutend kleinerer, als für Oxalsäure, liefern Thomsons Versuche Zahlen völliger Gleichheit für beide Säuren, allerdings unter der Voraussetzung der Monobasicität der Phosphorsäure.

Unzweifelhaft geht aus dem vorgeführten Ergebnisse in der letzten Tabelle hervor, dass die chemische Natur der Säuren eine untergeordnete Rolle spielt, dass das Auftreten von Zinnsulfidlösungen dagegen ganz und gar an einen bestimmten Affinitätswerth gebunden ist, der nicht überschritten werden darf. Dieser Maximalwerth würde für die bei den Versuchen eingehaltenen Verhältnisse zwischen den Werthen für Dichloressigsäure (25) und Oxalsäure (18·6) liegen.

Dieses Resultat liesse sich auch theoretisch deuten. Wie weiter unten angegeben wird, dürfte das Gelöstbleiben des Zinnsulfid auf die Existenz einer Verbindung des Sulfids mit Schwefelwasserstoff zurückzuführen sein. Wenn eine solche Verbindung bestehen bleiben kann, so wird eine klare braune Lösung entstehen, die sich trüben oder einer Abscheidung von Sulfid Platz machen wird, wenn diese Verbindung zerfällt. Man hätte es dann hier mit der katalytischen Wirkung des in Lösung befindlichen Neutralsalzes, respective einer kleinen Menge der entsprechenden Säure zu thun, die eine Beschleunigung des Zerfalls bewirken können. Erscheinungen dieser Art treten aber immer umso intensiver auf, je höher die Affinität der Säure ist, [1] oder, wie aus den

[1] Vergl. Ostwald, J. pr. Ch. 27. 1; 28. 449; 29. 385. Z. f. ph. Ch. 2. 127. Landolt, Z. f. ph. Ch. 1. 194.

Versuchen von Spohr[1] geschlossen werden könnte, je höher affin die Säure des Neutralsalzes ist.

Eine andere Erklärung könnte man auch in einer grösseren Neutralisationswärme suchen, die jene Säuren zeigen müssen, die die wiederholt erwähnte Erscheinung nicht hervorbringen, durch deren Auftreten eine Dissociation der Verbindung in Schwefelwasserstoff und Zinnsulfid erfolgen könnte.

Die entsprechenden Neutralisationswärmen äquivalenter Säuremengen (gegen Natron) fand Thomsen zu: Salzsäure 13.700, Schwefelsäure 15.500, Oxalsäure 14.100, Phosphorsäure 11.300, Monochloressigsäure 14.354, Weinsäure 12.700, Citronensäure 12.700, Bernsteinsäure 12.100 und Essigsäure 13.200. Wie man sieht, sind diese Zahlen nur sehr wenig von einander verschieden, die Werthe für Oxalsäure und Monochloressigsäure sogar höher als der der Salzsäure, so dass diese versuchte Erklärung den Verhältnissen nicht Rechnung trägt.

Nachdem nun der qualitative Theil der Aufgabe gelöst war, und bevor ich an die Erledigung des quantitativen Theils ging, versuchte ich nochmals die Erfahrungen, die ich bei der Fällung des Zinnsulfids in neutraler Lösung gewonnen, auf die Fällung desselben in saurer Lösung anzuwenden, und zu entscheiden, ob es bei günstiger Wahl der Verhältnisse doch nicht möglich ist, beständige Lösungen jenes Körpers zu erzielen.

Die Fällungen in neutraler Lösung waren bei relativ grösserer Verdünnung vorgenommen worden; während bei den gelungenen Versuchen mit Oxalsäure auf 1 *g* Zinn des Sulfostannat 1·52 *g* Oxalsäure und 1860 *g* Wasser kamen, waren bei den Fällungen in saurer Lösung (Tabelle I, Versuch 4) auf 1 *g* Zinn 7·23 *g* Oxalsäure und 362 *g* Wasser verwendet worden. Da nun die Verdünnung bis zu einem gewissen Grade sehr günstig auf die Beständigkeit der Lösung wirkte, so wurden Versuche bei einer grösseren Verdünnung ausgeführt. Diese hatten jedoch keinen anderen Erfolg, als die schon oben erwähnten zu bestätigen; es war in dieser Richtung kein neues Resultat zu erreichen.

Ich versuchte nun die Fällung des Zinns aus einer Lösung des Stannioxalats. Eine Lösung desselben wurde nach Haus-

---

[1] Spohr, J. pr. Ch. **32**. 32; **33**. 265.

mann und Löwenthal[1] durch Auflösen von Zinnhydroxyd, das aus Zinnchloridlösung durch Ammoniumnitrat gefällt worden war, in 10%iger Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Um einen Überschuss von Oxalsäure zu entfernen, fällte ich die so erhaltene Lösung mit 3 Volumen Alkohol von 96%, liess den schleimigen, sich langsam senkenden Niederschlag absetzen, löste ihn in Wasser und fällte nochmals mit Alkohol. Der so erhaltene Niederschlag löste sich in Wasser zu einer schwach getrübten Flüssigkeit, in der auf 1 Mol. Oxalsäure 4 Mol. SnO_2 enthalten waren.

Eine solche Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt; es trat zwar nach mehreren Minuten Gelbfärbung der Lösung ein, die jedoch im Verlauf von weiteren wenigen Minuten der Ausscheidung eines gelben Niederschlags Platz machte.

Auch Versuche mit Zinnchloridlösungen, denen äquivalente Mengen von Kaliumoxalat oder Seignettesalz zugesetzt worden waren, sowie mit einer Zinnchloridlösung, die mit Seignettesalz und soviel Ammoniak versetzt war, dass sie gegen Äthylorange und Congoroth neutral reagirte, die also wohl Zinnhydroxyd enthalten haben mag, führten nicht zum Ziele, wohl wegen des hohen Salzgehaltes der Flüssigkeit, der sofort seine zersetzende Wirkung auf den in Lösung befindlichen Körper ausgeübt. Es waren nur mehr oder weniger braungelb gefärbte Niederschläge entstanden.

Natur des in der Zinnsulfidlösung enthaltenen Körpers.

Wird eine Sulfostannatlösung, sei sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von Natriumstannat oder durch Kochen von Natriumsulfid mit Schwefel und Zinn erzeugt worden, mit einer Quantität Oxalsäure versetzt, welche die zur Neutralisation nöthige wenig übersteigt, oder besser, trägt man die Sulfostannatlösung unter Umschwenken in eine entsprechend verdünnte Oxalsäurelösung ein, so entsteht, wie erwähnt, sofort eine tiefgelbe Färbung der Lösung, die im Verlaufe von 1—2 Stunden in eine braunrothe übergeht. Die Lösung ist völlig klar, im durch-

---

[1] Ann. d. Ch. 89. 104.

fallenden als auch im auffallenden Lichte. Sie kann in einer Eprouvette oder einem Kölbchen, ohne getrübt zu werden, ziemlich stark eingeengt werden; beim Verdampfen in einer Schale bilden sich an der Grenze der Flüssigkeit braune Massen, die nicht mehr in Lösung gehen.

Zu den folgenden Reactionen wurde diese Lösung von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit, indem durch sie während einer Stunde ein lebhafter Luftstrom durchgetrieben wurde, bis sie nicht mehr Schwefelwasserstoff abgab.

Salzsäure fällt diese Lösung sofort gelb, Essigsäure und Oxalsäure bewirken in kurzer Zeit keine Veränderung. Ammoniak und Kalilauge fällen nicht, entfärben aber langsam, noch langsamer Natriumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumchlorid, Natriumacetat; Ammoniumoxalat, Magnesiumsulfat bewirken sofort eine gelbe Trübung. Zinksulfat und wenig Kobaltnitrat fällen gelbes Zinnsulfid. Ferrichlorid gibt einen gelben, sich bräunenden Niederschlag, Bleiacetat anfangs eine gelbe Fällung, beim Stehen oder gelinder Wärme, oder auch nach Zusatz von mehr Bleisalz einen rothen Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit schwärzt. Silbernitrat, Kupfersulfat, Mercuronitrat und Mercurichlorid geben braunschwarze Niederschläge, Zinnchlorür fällt einen gelben, sich bräunenden Niederschlag, Zinnchlorid gibt gelbes Zinnsulfid.

Nachdem die oben angeführten Versuche gelehrt haben, dass der in Lösung befindliche Körper bei Anwendung der verschiedensten Säuren entsteht, so blieben bezüglich seiner Natur nur die Annahmen bestehen, dass derselbe entweder lösliches Zinnsulfid, Sulfozinnsäure, oder eine dieser nahe stehende, aus Zinn und Schwefel, eventuell Wasserstoff zusammengesetzte Verbindung sei. Das Verhalten der Lösung gegen Silber-, Kupfer-, Quecksilber- und Bleisalze liess noch nicht den Schluss zu, dass gebundener Schwefelwasserstoff vorhanden sei, da die Sulfidbildung auch durch Umsatz des Metallsalzes mit dem Zinnsulfid bewirkt sein konnte. An eine Ausscheidung des gelösten Körpers aus der Lösung in unveränderter Form war nicht zu denken; es bliebe, wollte man ihn gewinnen, nur übrig, die Salze aus der Lösung zu entfernen, und die Lösung zu verdunsten. Diese Trennung der krystallisirbaren Substanzen ist wohl durch Dialyse

ausführbar, man erhält so eine durch die längere Berührung der Lösung mit der Luft etwas getrübte Flüssigkeit, die jedoch eine Verdunstung ohne Zersetzung nicht zulässt.

Ich musste mich daher auf die Untersuchung der mit andern Salzen verunreinigten Lösung beschränken und bestimmte darin den Zinn- und Schwefelgehalt, beziehungsweise ihr gegenseitiges Verhältniss.

Nachdem wohl eine Reihe von Versuchen ausgeführt werden mussten, so suchte ich nach einer rascher ausführbaren Bestimmungsmethode, als es die gewichtsanalytische Bestimmung des Schwefels ist, und führte daher, nachdem ich mit Lösungen von bestimmtem Zinngehalte arbeitete, in den orientirenden Versuchen nur die Schwefelbestimmungen, und diese nach einem im Folgenden beschriebenen massanalytischen, und zwar jodometrischen Verfahren durch.

Beim Zusatz von Jodjodkaliumlösung zur Zinnsulfidlösung tritt sofort die Ausscheidung von Zinnsulfid ein, das einmal abgeschieden, nur sehr schwer angegriffen wird. Ich versuchte daher anfangs die Operation in ähnlicher Weise auszuführen, wie bei Antimonoxydbestimmungen, doch überzeugte ich mich bald, dass die Einwirkung des Jods noch träger als bei dieser Reaction verlauft. Ich versetzte daher die Flüssigkeit mit einer grösseren Menge einer concentrirten Kaliumbicarbonatlösung, gab Jodlösung im Überschusse zu und titrirte nach längerem Stehen in verschlossenen Gefässen den Überschuss des Jods mit Natriumthiosulfat zurück.

Die so erhaltenen Zahlen waren umso höher, je grösser der Jodüberschuss genommen worden war. Da ein Verlust von Jod durch Verdunstung, wie darauf abzielende Versuche ergaben, ausgeschlossen war, so war die Schuld nur an der Wechselwirkung zwischen Jod und dem Überschuss des Kaliumbicarbonat gelegen, was gleichfalls durch directe Versuche festgestellt wurde. [1]

Ich blieb endlich bei folgendem Verfahren stehen: Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Lösung wird mit einer beliebigen Anzahl Cubikcentimeter (gewöhnlich 10 cm^3) Kalium-

---

[1] Zu ähnlichen Ergebnissen kam auch G. Topf. Z. f. a. Ch. 26. 183.

bicarbonatlösung von bekanntem Gehalte, darauf mit überschüssiger Jodlösung versetzt, und nach $^1/_2$stündigem Stehen in einer verschlossenen Flasche mit Natriumthiosulfat titrirt. Die so erhaltene Anzahl Cubikcentimeter Jodlösung ist entschieden zu hoch, und bildet nur eine erstere Annäherung. Berechnet man die Menge von Kaliumbicarbonat, die jener des aus der verbrauchten Jodmenge entstandenen Jodwasserstoffs äquivalent ist, und nur soviel ist ja nöthig, so erhält man eine Quantität, die um weniges überschritten, die nöthige Garantie für das Arbeiten in neutraler Lösung bei ihrer Verwendung bietet.

Es wird nun der Versuch mit der gleichen Menge der Zinn- und Jodlösung unter Zusatz der berechneten Menge Kaliumbicarbonatlösung wiederholt. Die derart erhaltenen Werthe stimmen gut überein. [1]

Die Zeit von $^1/_2$ Stunde reicht zur Oxydation des Zinnsulfids durch das Jod vollständig hin; so wurden nach

$^1/_4$ $^1/_2$ 1 $1^1/_2$stündigem Stehen die Jodzahlen
29·6 cm^3 30·3 cm^3 30·1 cm^3 29·9 cm^3 erhalten.

Zuerst wurden wieder die mit Oxalsäure hergestellten Lösungen untersucht:

100 cm^3 einer Sulfostannatlösung, entsprechend 0·3590 *g* SnO_2, wurden in einem Literkolben, der bis auf circa 100 cm^3 mit Wasser, dem 5·5 cm^3 einer 10%igen Oxalsäurelösung zugesetzt wurden, gefüllt war, unter Umschwenken fliessen gelassen, und die Lösung entweder sofort, oder nach dem Stehen, wobei Dunkelfärbung bis braunroth eintrat, durch einstündiges Durchsaugen von Luft, die erst durch einen ähnlichen Kolben, wie der Operationskolben, ging, der mit Wasser gefüllt war, so dass die Mitführung von Wasserdämpfen aus der Lösung durch den Luft-

---

[1] Eine vorläufige Titration von 100 cm^3 Zinnlösung bei Zusatz von 10 cm^3 Kaliumbicarbonat (1·72 normal) brachte 30·4 cm^3 einer Jodlösung, entsprechend 2·07 cm^3 normal. Es sind somit 2·07 cm^3 Normalsäure zu neutralisiren. Da von dem Natrium des Sulfostannats 0·82 cm^3 neutralisirt werden, so sind nur 1·25 cm^3 zu neutralisiren, wozu weniger als 1 cm^3 obiger Kaliumbicarbonatlösung nöthig.

100 cm^3 Zinnlösung mit 1 cm^3 $KHCO^3$ brauchten nun 29·63 cm^3 Jodlösung.
„ 2 „ „ 29·65 „
„ 3 „ „ 29·50 „

strom compensirt wurde, vom Schwefelwasserstoff völlig befreit, und dann der Analyse unterworfen, wozu je 100 cm^3 der so erhaltenen Lösung entnommen wurden.

Zinnlösung	Bicarbonat	Jodlösung	
100 cm^3	3 cm^3	21·82 cm^3 [1]	sofort nach dem Mischen abgeblasen.
100 „	3 „	21·90 „ [1]	
100 „	3 „	21·22 „ [2]	nach 7stündigem Stehen abgeblasen.

Dass das Durchblasen von Luft während einer Stunde völlig hinreichend ist, beweisen folgende Zahlen. 100 cm^3 der verdünnten Zinnlösung (unter Zusatz von 3 cm^3 Bicarbonat), die erst nach neuntägigem Stehen abgeblasen wurde, verbrauchten entsprechend der Blasezeit von

0	$^1/_4$	$^1/_2$	$^3/_4$	1	$1^1/_4$ Std.
27·7 cm^3	22·3 cm^3	21·6 cm^3	21·45 cm^3	21·3 cm^3	21·3 cm^3

Jodlösung, von der 1 cm^3 0·0011064 g S entsprach.

Aus den Zahlen		Jod berechnet sich	
	21·90 cm^3		0·02361 g S
	21·82	„	0·02352 „
	21·22	„	0·02348 „
	21·30	„	0·02357 „
		im Mittel	0·02355 g S

für 100 cm^3 Lösung.

Es sind daher in 100 cm^3 der unverdünnten Lösung 0·2355 g S enthalten, diese entsprechen der Menge von 0·3590 g SnO_2.

Diese Mengen stehen im Atomverhältniss

$$Sn : S = \frac{0\cdot3590}{150\cdot72} : \frac{0\cdot2355}{31\cdot98} = 1:3\cdot09.$$

Für die gewichtsanalytische Bestimmung wurden 100 cm^3 Sulfostannatlösung mit Salzsäure gefällt. Das Zinnsulfid gab nach dem

Rösten im Mittel . . . . 0·3590 g SnO_2.

---

[1] 1 cm^3 = 0·001078 g S.

[2] 1 cm^3 = 0·0011064.

100 *cm*³ der Sulfostannatlösung gaben nach Zusatz von Oxalsäure, Abblasen, Oxydiren mit Bromwasser und Fällen mit Barynmchlorid . . . . 0·1610 *g* $BaSO_4$, und zwar nach Abzug des der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure entsprechenden Menge des Baryumsulfats.

Diese Mengen stehen im Atomverhältniss

$$Sn : S = \frac{0\cdot 3590}{150\cdot 62} : \frac{1\cdot 6100}{31\cdot 98} = 1:2\cdot 91.$$

Es weist daher die massanalytische und gewichtsanalytische Bestimmung darauf hin, dass in der durch Versetzen einer Sulfostannatlösung mit Oxalsäure entstehenden Flüssigkeit Zinn und Schwefel im Verhältniss von 1 : 3 Atomen, also wahrscheinlich als SnS_3H_2 vorhanden sind.

Wie man sieht, so ist, trotzdem die Lösung nach einiger Zeit von gelb bis braunroth nuancirt, die Verbindung SnS_3H_2 schon gleich nach dem Mischen gebildet, indem selbst ein siebenstündiges, respective neuntägiges Stehen keinen Einfluss auf die Zusammensetzung mehr hat, wenn die Lösung nur völlig klar bleibt.

Andere Säuren ausser Oxalsäure gaben folgende Werthe:

100 *cm*³ der Sulfostannatlösung, respective 1000 *cm*³ der untersuchten Lösung, von der 100 *cm*³ zur Titration gelangten, wurden die angegebenen Säuremengen zugesetzt.

		Blasezeit	*cm*³ Jodlösung
Oxalsäure	4·6 *cm*³	1¹/₄ Stunde	18·14
			18·28
			18·34
"	9·2	1¹/₄ "	17·57
			17·67
Phosphorsäure[1].	8·8	1¹/₂ "	20·53
			20·52
		2 "	20·39
	13·2	1¹/₂ "	20·71
		3 "	20·5
	17·6	2 "	20·14

[1] 1 *cm*³ = 0·0331 *g* Phosphorsäure.

		Blasezeit	cm^3 Jodlösung
Weinsäure [1]	...17·8 cm^3	$1^1/_4$ Stunde	18·05
			18·14
Citronensäure [2]	.17·0	$1^1/_4$ "	19·0
			18·9
		$1^3/_4$ "	18·48

Man erhält demnach auch bei den anderen Säuren Zahlen, die mit bei Oxalsäure erhaltenen ziemlich übereinstimmen, nur die Phosphorsäure macht eine Ausnahme, und liefert noch etwas höhere Werthe.

Für die folgenden Versuche wurde eine Sulfostannatlösung benützt, welche durch Auflösen einer bestimmten Menge von reinem Zinn in einer bestimmten Menge Natriumhydrosulfid unter Zusatz einer nicht ganz zureichenden Schwefelmenge und nachheriges Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten worden war.

I. Die Lösung entsprach der Lösung von Na_4SnS_4. 100 cm^3 dieser Lösung wurden, wie oben angegeben, mit Oxalsäure versetzt, der Schwefelwasserstoff abgeblasen, darauf mit Bromwasser in der Kälte oxydirt, darauf bis zum Verschwinden des Broms erhitzt und endlich durch einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff gefällt. Im Filtrate von Zinnsulfid wurde die Schwefelsäure bestimmt.

Es wurden erhalten: 0·3865 *g* SnO_2 und 1·4585 *g* $BaSO_4$,
respective 0·3046 *g* Sn und 0·2005 *g* S,
was auf ein Verhältniss $Sn : S = 1 : 2·46$ deutet.

50 cm^3 derselben Zinnlösung mit 5 cm^3 $10^0/_0$iger Oxalsäure auf 1 *l* Wasser gebracht und nach dem Abblasen untersucht, gaben bei der Titration folgende Werthe.

Für 100 cm^3 der verdünnten Lösung wurden verbraucht 9·21, 9·09, 9·14 cm^3 Jodlösung, also im Mittel 9·15 cm^3; (1 cm^3 Jodlösung = 0·001217 *g* Schwefel) dies entspricht einem Atomverhältniss

$$Sn : S = 1 : 2·49.$$

[1] 1 cm^3 = 0·03037 *g* Weinsäure.

[2] 1 cm^3 = 0·0299 *g* Citronensäure.

Da jedoch diese Lösungen eine ganz schwache Trübung zeigten, die ich auf einen zu hohen Gehalt der Lösung an Natronsalzen zurückführte, so bereitete ich eine zweite Lösung,

II. worin Zinn als SnS_3Na_2 vorhanden war.

100 *cm*³ dieser Lösung enthielten 0·59724 *g* Zinn. 50 *cm*³ dieser Lösung wurden mit 5 *cm*³ Oxalsäure und Wasser auf 1000 *cm*³ gebracht; 100 *cm*³ dieser Flüssigkeit brauchten nach dem Abblasen 16·94 *cm*³ Jodlösung

16·94 „ „

entsprechend 2·56 Atomen S auf 1 Atom Sn.

Die Temperatur betrug während den ganzen Operationen 20—22°.

Der folgende Versuch wurde in allen seinen Phasen bei 7—10° ausgeführt.

100 *cm*³ der verdünnten Lösung benöthigten 17·23 *cm*³ Jodlös.

17·23 „ „

entsprechend einem Verhältniss Sn : S = 1 : 2·61.

Mit 50 *cm*³ Sulfostannatlösung wurden die gesammten Operationen bei 10° ausgeführt, und die ganze Analyse innerhalb zweier Stunden beendet.

100 *cm*³ verdünnter Lösung brauchten 17·1 *cm*³ Jodlösung

17·2 „ „

17·5 „ „

Bei den folgenden zwei Analysen währte die Einwirkung der Jodlösung 1 Stunde und ergab 17·27 *cm*³,

respective 2½ „ „ „ 17·37 „

lauter Werthe, die dem Atomverhältniss

Sn : S = 1 : 2·62

entsprechen.

Es war somit trotz der Berücksichtigung der verschiedenen Factoren eine Steigerung dieses Verhältnisses nicht zu erzielen, die Verhältnisszahlen bei Verwendung dieser Sulfostannatlösungen fielen demnach niedriger aus als bei Verwendung des aus Natriumstannat erhaltenen Sulfostannats.

Die qualitative Untersuchung beider Sulfostannatlösungen liess keinerlei Verunreinigungen erkennen, die das Resultat in diesem Sinne beeinflussen konnten; anderseits ist mir auch eine Erklärung dieser Differenz durch die Annahme einer Verunreinigung schwer denkbar.

Ich muss desshalb annehmen, dass gewisse, mir unbekannte und nicht erkennbare Einflüsse mit ins Spiel treten, die eine Herabminderung der Zahl der verbundenen Schwefelatome bewirken. Eines geht aber aus diesen Versuchen sicher hervor, nämlich, dass in den intensiv gefärbten Lösungen, die Sulfostannate mit Säuren geben, eine Verbindung enthalten ist, die im Maximum auf 1 Atom Zinn 3 Schwefelatome enthält, also eine Sulfozinnsäure SnS_3H_2, dass jedoch die Lösung des Zinnsulfids auch durch eine geringere Menge von Schwefelwasserstoff im gebundenen Zustande erreicht wird, so dass eine solche Lösung Zinn und Schwefel etwa in dem durch die Formel $Sn_2S_5H_2$ oder vielleicht sogar eine schwefelärmere, gegebenen Verhältnisse enthalten kann, ohne selbst nach Wochen, ja Monaten, auch nur die geringste Trübung zu zeigen.

Wenn nun die Übertragung dieser Verhältnisse auf die Fällung des Zinns aus Zinnchloridlösungen, die mit Oxalsäure versetzt sind, gestattet ist, so wird es auch diese Verbindung sein, welcher die dort beobachtete, nur kurze Zeit haltbare, dunkel gefärbte Lösung entspricht, die durch die Gegenwart einer stärkeren Säure unter Abscheidung eines braunen Zinnsulfids zerstört wird, dem immer noch kleine Mengen von nicht ganz zersetzter Sulfozinnsäure anhaften, so dass die Eingangs erwähnten Niederschläge von der Zusammensetzung $SnS_{2\cdot04}$ entstehen können.

Die ausgeführten Analysen lassen auch der Annahme keinen Raum, dass in den braunen Lösungen ein colloidales Zinnsulfid enthalten ist, also ein Analogon zu dem dieser Gruppe angehörigen, von H. Schulze[1] dargestellten colloidalen Arsen- und Antimontrisulfid.

Freie Sulfosäuren, wie eine oder vielleicht mehrere, den Anhydrosäuren ähnliche, hier beobachtet sein sollten, sind bisher nur in sehr geringer Zahl bekannt. Das ist die Sulfarsensäure, AsS_4H_3(?), von L. F. Nilson,[2] die Persulfomolybdänsäure von G. Krüss[3] und die Sulfozinnsäure von O. B. Kühn.[4]

[1] J. pr. Ch. **25**. 431; **27**. 320.
[2] J. pr. Ch. **14**. 149.
[3] Annal. d. Chem. **225**. 50.
[4] Annal. d. Chem. **89**. 114.

Die erste erhielt ihr Entdecker durch Zersetzung des Natriumsulfarsenats mit Salzsäure bei Winterkälte als einen fast schwefelgelben Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 80° 36·77% As und 62·87% S enthalten hat. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff konnten aus dieser Substanz bedeutende Quantitäten von Schwefel (also unverbundenen) extrahirt werden; ferner enthielt sie trotz des Trocknens bei 80° noch Schwefelwasserstoff, denn eine Behandlung mit Kadmiumchlorid ergab eine Gewichtsvermehrung um 9·4%, welche Vermehrung, unter der Voraussetzung, dass Arsensulfid auf Kadmiumchloridlösungen ohne Wirkung ist, einem Gehalte von nur 2·3% Schwefelwasserstoff entsprechen würde.

Es berechtigt das zufällig gefundene Verhältniss As : S = 1 : 4 mit Rücksicht auf diese Angaben entschieden noch nicht zum Schlusse, dass hier entweder eine Sulfoarsensäure vorliegt,[1] oder, wie es Nilson thut, zur Hypothese, dass eine Sulfoarsensäure von der Formel AsS_4H_3 vorgelegen hat, die beim Liegen an der Luft keinen Schwefelwasserstoff abgegeben, sondern nur eine totale Oxydation ihres Wasserstoffs unter Abscheidung sämmtlichen Schwefels erfahren hat, wodurch eben jene, Arsen und Schwefel im Verhältniss 1 : 4 enthaltende Substanz entstanden wäre.

Die Persulfomolybdänsäure erhielt G. Krüss durch Zersetzung von Kaliumpersulfomolybdat als rothen Niederschlag. Die Zersetzung mit 1%iger Salzsäure gab Producte, deren Analyse auf die Formel MoS_5H_2 sehr nahe, jene mit Essigsäure vollständig stimmende Zahlen lieferte. Im ersten Falle konnte im Filtrate von der Sulfosäure eine Spur von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden; es war also eine geringe Zersetzung der Sulfosäure bewirkt worden.

Die Sulfozinnsäure von O. B. Kühn.

O. B. Kühn stellte die Sulfozinnsäure SnS_3H_2 durch Zersetzen einer Lösung von Natriumsulfostannat „bei gehöriger Concentration" mit Salzsäure oder Essigsäure, wobei unter geringer Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein gelber Niederschlag

---

[1] AsS_4H_3 verlangt As 36·4%, S 62·1%; AsS_4 : As 36·94, S 63·05.

entstand, der bald dunkler wurde, und auf dem Filter dunkelolivenbraune Farbe annahm. Nach dem Trocknen (in welcher Art ist nicht angegeben) war der Niederschlag bleigrau und metallglänzend, auf dem Bruche braun, muschlig und wachsglänzend. Kühn theilt zwei Analysen dieses Körpers mit; die erste liefert ihm 48·38% Sn und 38·18% S, die somit im Atomverhältniss Sn : S = 1 : 2·9 stehen, und eine zweite, mit völlig getrockneter Substanz ausgeführte 55·7% Sn und 45·0% S und im Verhältniss 1 : 2·98. Es deuten daher die von ihm erhaltenen Zahlen auf die Formel SnS_3H_2.

Nun zeigten die von mir erhaltenen braunen Zinnsulfidniederschläge, seien diese entweder durch Zersetzung der anfänglich tiefgelben Lösung, die bei der Behandlung der mit Oxalsäure versetzten Zinnchloridlösung mit Schwefelwasserstoff entsteht, oder durch Zersetzung der bei der Neutralisation von Sulfostannatlösungen mit Säuren gewonnenen Lösungen gebildet worden, eine sehr weit gehende Ähnlichkeit mit der Kühn'schen Sulfozinnsäure. Da aber die Lösungen, aus denen diese entstehen, mir bei der Analyse Zahlen lieferten, die nur im günstigsten Falle das von der Formel SnS_3H_2 verlangte Verhältniss gaben, so musste ich schliessen, dass entweder die von mir untersuchten Lösungen eine colloidale Modification der Kühn'schen Sulfozinnsäure darstellen, oder dass die nach Kühn gefällte Sulfozinnsäure eigentlich keine Sulfozinnsäure ist, in welch' letzterer Ansicht ich durch meine gleich anfangs gemachten Angaben über die Zusammensetzung der bei der Fällung des Zinnsulfids aus oxalsäurehältigen Lösungen entstehenden Niederschläge nothwendig bestärkt werden musste. Ich unterwarf daher die nach Kühn's Vorschrift gewonnene Sulfozinnsäure der Analyse, und suchte bei ihrer Darstellung, da Kühn über die gewählten Concentrationen der Ingredientien keine Angabe macht, von vorneherein die möglichst besten Verhältnisse für das Zustandekommen, beziehungsweise zur Verhinderung der Zersetzung der einmal gebildeten Verbindung zu wählen.

100 *cm*³ Sulfostannatlösung (enthaltend 0·5972, respective 0·62143 *g* Zinn) wurden mit 400 *cm*³ völlig gesättigten Schwefelwasserstoffwasser verdünnt; als Fällungsflüssigkeit dienten 1·6 *cm*³ Salzsäure vom specifischen Gewicht 1·17, also beiläufig 0·66 *g*

Chlorwasserstoff, in 500—570 *cm*³ gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser vertheilt.

Ich wählte so grosse Mengen von Flüssigkeit, um beim Waschen des Niederschlags mit geringeren Mengen von Waschflüssigkeit auszukommen, da, wie leicht einzusehen, die Zerlegung der Verbindung umso weiter fortschreiten muss, je mehr von dem durch die Zersetzung entstandenen Schwefelwasserstoffs weggeführt wird. Aus diesem Grunde vollführte ich auch die Fällung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoffwasser, da bei Überschuss des einen Zersetzungsproductes, eine Zerlegung voraussichtlich weniger leicht vor sich gehen dürfte. Die Concentration der Zersetzungssäure betrug 0·066%; auch in Hinblick auf die Säureconcentration ist eine grosse Verdünnung praktisch, da, wie die Versuche von Krüss bei der Darstellung von Persulfomolybdänsäure ergaben, bei der Zersetzung mit höher percentiger Säure eine weniger reine, nämlich schon etwas zersetzte Verbindung entsteht, als bei Anwendung von verdünnter. Ferner konnte es nicht gleichgiltig sein, ob die Säure in die Sulfostannatlösung gegossen wird oder umgekehrt, wie die Darstellung des Wasserstoffpersulfids lehrt.

1. Die Zersetzungssäure wurde in die Sulfostannatlösung gegossen. Es trat sofort eine gelbe Trübung der ganzen Flüssigkeit ein, welche nach mehrstündigem Stehen in völlig gefüllten, verschlossenen Gefässen einen sehr voluminösen braunen Niederschlag gab. Dieser wurde durch Filtriren getrennt, mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser möglichst rasch auf mehreren Filtern ausgewaschen, auf poröse Thonteller gestrichen, und endlich über Schwefelsäure bei gewöhnlichem Druck getrocknet.

1·0742 *g* des so erhaltenen Körpers gaben 0·7285 *g* SnO_2 und 2·3093 *g* $BaSO_4$ oder 53·46% Sn und 29·56% S, daher das Atomverhältniss

$$Sn : S = 1 : 2{\cdot}05.$$

2. Die Sulfostannatlösung wurde in die Zersetzungssäure eingegossen. Es traten die gleichen Erscheinungen auf, und wurde hier in gleicher Weise wie zuvor verfahren. Bei der Herstellung dieses Präparates konnte ich das von Kühn (bei Sulfozinnsäure) beschriebene eigenthümliche Phänomen beobachten, dass der

aus dem Exsiccator genommene grafitgraue Körper unter einen Trichter auf Papier gebracht, nach kurzer Zeit eine Unzahl kleiner Stückchen aussendet, die den vom Trichter begrenzten Theil des Papiers chocoladefarben bedecken.

0·9743 *g* gaben 0·7015 *g* SnO_2 oder 56·75% Sn
und 2·3740 „ $BaSO_4$ „ 33·50% S,

daher das Atomverhältniss

$$Sn : S = 1 : 2 \cdot 19.$$

Da nun bei dem längeren Trocknen, welches der sehr voluminöse Niederschlag, der nach dem Trocknen kaum $^1/_{100}$ seines ursprünglichen Volumens einnimmt, nöthig hat, ein Abgeben von Schwefelwasserstoff leicht erfolgen konnte, so wurde ein

3. Versuch derart angestellt, dass der genau wie unter 2. gewonnene Niederschlag nur einmal mit Schwefelwasserstoffwasser nachgewaschen wurde, und dann ohne weiters der Analyse unterworfen wurde.

Es wurden 0·7852 *g* SnO_2 und 2·6451 *g* $BaSO_4$ erhalten, was einem Atomverhältniss

$$Sn : S = 1 : 2 \cdot 18$$

entspricht.

Bei der Herstellung der Sulfozinnsäure nach Kühn konnte daher keine Verbindung erhalten werden, die in ihrer Zusammensetzung der von diesem Chemiker angegebenen nahe käme; die erzielten Werthe deuten vielmehr darauf hin, dass man Niederschläge erhält, die in ihrer Zusammensetzung derselben Ordnung angehören, wie ich sie bei der Fällung von möglichst säurefreien Zinnchloridlösungen bei Gegenwart von Oxalsäure gewonnen habe.

Die wahre Sulfozinnsäure, mag sie nun der Formel SnS_3H_2, oder einer complicirteren, condensirten Formel entsprechen, müsste danach in den von mir hergestellten Lösungen gesucht werden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ein ähnliches Verhalten wie die Sulfostannate auch die Sulfoantimoniate, beziehungsweise Sulfoarsenate in ihrem Verhalten gegen minder affine Säuren zeigen.

Beiträge zur Chemie des Zinns.

II. Verhalten der Metazinnsäure zu Wismuth- und Eisenoxyd.

von

C. Lepéz und L. Storch

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1889.)

Die werthvollen Eigenschaften, die das Zinn den es enthaltenden Legirungen zu ertheilen vermag, bewirken, dass dieses Metall zu jenen gehört, die dem Analytiker bei Untersuchung von Metalllegirungen häufig begegnen. Nun sind infolge der Existenz nur weniger, constant zusammengesetzter Stanniverbindungen, die überdies auch noch wenig Annehmlichkeiten bei ihrer Verwerthung für quantitative Arbeiten bieten, wiederum nur eine sehr beschränkte Zahl von Abscheidungsmethoden des Zinns möglich und, ausser metallischem Zinn, bisher einzig das Zinndioxyd für die directe Wägung tauglich befunden worden.

Die Art der Trennung und Abscheidung des Zinns als Sulfid verlangt eine genaue Berücksichtigung der Verhältnisse, auf welche einige der eine von uns schon vor einiger Zeit [1], allerdings nicht im ganzen Umfange, hingewiesen hat. Die Fällung des Zinns als Hydroxyd, sei es durch Ammoniumsalze oder Schwefelsäure, aus seinen Lösungen hat mit Rücksicht auf die schleimige Beschaffenheit der Niederschläge viel Missliches. Viel besser und wo es angeht, auch neben der als Zinnsulfid die vortheilhafteste ist die Ausscheidung des Zinns als Metazinnsäure durch Behandlung des als Legirung vorliegenden Untersuchungsobjectes mit Salpetersäure.

H. Rose, der vorzügliche Bearbeiter und Kenner auch dieses Gebietes, hat in einer grösseren Arbeit [2] die Trennung des

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2014, 2015.

[2] Pogg. Annal. 112, 164.

Zinns von den einzelnen Metallen behandelt. In dieser Abhandlung wird zweier interessanter Erscheinungen Erwähnung gethan, die sich auf die Trennung des Zinns als Metazinnsäure beziehen, und die wir zum Gegenstande unserer Untersuchung gemacht haben. Rose machte darauf aufmerksam, dass sich diese Trennungsmethode des Zinns im allgemeinen nur für solche Oxyde eigne, die zu den stärker basischen gehören. Die schwächer basischen Oxyde können beim Abdampfen ihrer Nitratlösung leicht einen Theil ihrer gebundenen Salpetersäure verlieren und unlösliche oder schwerlösliche basische Nitrate bilden, die sich der Metazinnsäure beimengen können. Aber auch bei stärker basischen Oxyden der schweren Metalle (Kupfer, Blei) macht man häufig die Beobachtung, dass die ausgeschiedene Metazinnsäure diese enthält, wohl weil die Tendenz einer, wenn auch schwachen Säure, der Metazinnsäure, unlösliche Salze zu bilden, ins Spiel kommt.

Verhalten der Metazinnsäure zu Wismuthoxyd.

Das Wismuthoxyd gehört wohl zu den schwächeren Basen; es kann daher nicht Wunder nehmen, wenn dieses Metalloxyd, bei dem die beiden erwähnten Nebenreactionen mitwirken, mit Hilfe von Salpetersäure von Zinn nicht getrennt werden kann. Nun beobachtete aber H. Rose[1], dass in dem bei der Oxydation einer Wismuthzinnlegirung erhaltenen Zinndioxyd nicht allein eine beträchtliche Menge von Wismuth vorhanden sei, sondern dass auch die gewonnene Metazinnsäure eine rothgelbe Farbe besitzt. Es war zu erwarten, dass die durch diese Eigenschaft ausgezeichnete Metazinnsäure entweder ein metazinnsaures Wismuth oder ein wismuthsaures Zinnoxyd ist, da eine weitere Oxydation des Wismuthoxydes durch Salpetersäure bei Gegenwart eines zweiten Körpers, hier Metazinnsäure, nicht ausgeschlossen erschien, oder ein höheres Oxyd des Wismuths, welche Körper sich durch eine dunkle Farbe kennzeichnen, enthält, wenn auch deren Bildung in saurer Lösung bisher noch nicht beobachtet worden ist.

---

[1] Loc. cit.

Als Ausgangsmaterial diente eine Legirung von Zinn und Wismuth, die die Metalle im Atomverhältnis 3:2 enthielt.

Diese wurde der Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Concentration unterworfen. Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,5 greift selbst in der Hitze nur sehr langsam unter Ausscheidung eines weissen Oxydationsproductes an. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 wirkt schon in der Kälte heftig ein, das Reactionsproduct ist jedoch stets weiss[1], mag die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur (unter Kühlung) oder bei Wasserbadtemperatur erfolgen. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 löst die Legierung in der Kälte fast klar auf; die Lösung lässt sich mässig verdünnen und trübt sich dann nach einiger Zeit. Beim Erhitzen erfolgt Trübung unter Abscheidung eines weissen Körpers.

Lässt man die Säure in der Wärme wirken, so erfolgt die Abscheidung des weissen Oxydationsproductes sofort.

Wir waren daher nicht in der Lage, die Angabe Rose's zu bestätigen. Um noch ferner festzustellen, inwiefern die Angabe desselben Chemikers bezüglich der Reichhaltigkeit des Niederschlages an Wismuth aufrecht zu erhalten ist, wurde der beim Erhitzen der Lösung der Legirung in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 erhaltene weisse Niederschlag wiederholt mit Salpetersäure von derselben Concentration auf dem Wasserbade erwärmt und darauf mit Wasser gewaschen.

Das lufttrockene, nunmehr gelblich weisse Pulver enthält noch Salpetersäure und gibt beim Glühen Wasser und niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs ab.

0.6240 *g* des geglühten Pulvers enthielten 0,0800 *g* Bi_2O_3 oder 12·8%, also einen ziemlich hohen Betrag an nicht auswaschbarem Wismuthoxyd, das jedenfalls zum grossen Theil als zinnsaures Wismuth vorgelegen sein musste.

---

[1] Dabei ist stets ein Überschuss der Säure vorausgesetzt. Bei unzureichender Säuremenge erhält man auch bei reinem Zinn neben unangegriffenem Metall die Abscheidung eines gelblichen Körpers, der bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure weiss wird, wahrscheinlich eine Verbindung, die in naher Beziehung zum metazinnsauren Zinnoxydul steht.

Verhalten der Metazinnsäure und der Zinnsäure zu Eisenhydroxyd.

Die eingangs gemachte Bemerkung, die Trennung des Zinns als Metazinnsäure gelänge nur bei stärker basischen Oxyden, sollte es erwarten lassen, dass die Scheidung des Zinns vom Eisen nach dieser Methode aus dem Grunde nicht durchführbar sein wird, da schon die reinen Ferrinitratlösungen leicht eine Dissociation unter Abspaltung von Eisenhydroxyd beziehungsweise basischem Nitrat erleiden, wie erst bei Gegenwart eines diese Zersetzung befördernden Mittels, wie die Metazinnsäure. H. Rose macht aber die ganz eigenartige Beobachtung, wornach dieser Fall nur dann eintritt, wenn das Zinn in ganz bedeutendem Überschusse gegenüber dem Eisen vorliegt, im Gegenfalle jedoch nicht nur kein Eisen-, sondern auch keine Metazinnsäureabscheidung erfolge; beide Metalle gehen in die salpetersaure Lösung ein. Diesem seltenen Falle einer so weitgehenden Beeinflussung der Reactionen eines Metalls suchten wir näher zu treten und in erster Reihe festzustellen, welche maximale Menge des Zinns durch eine bestimmte des Eisens in Lösung erhalten wird.

Die Ausführung der Versuche erfolgte in der Art, dass Zinn in einer mit Salpetersäure versetzten Lösung von Eisennitrat gelöst wurde.

1. In der Lösung von 0,9 *g* Eisen in überschüssiger Salpetersäure wurde 1 *g* Zinn (also etwa 2 Atome der ersteren auf 1 Atom Zinn) gelöst. Es schieden sich wohl kleine Mengen Metazinnsäure aus, beim Verdünnen wurde jedoch, bis auf die Ausscheidung einer geringen Quantität eines krystallinischen Körpers, eine völlig klare Lösung erzielt.

2. 0,9 *g* Eisen wurde mit 1,5 *g* Zinn (Verhältniss von 1 : 1 Atom) in Salpetersäure gelöst. Der dabei auftretende Rückstand war beträchtlicher, beim Verdünnen entstand eine klare, gelbe, schwach opalisirende Lösung.

3. 0,9 *g* Eisen wurden mit 2 *g* Zinn gelöst. Beim Verdünnen erhält man eine trübe Flüssigkeit, neben beträchtlichem Bodensatz; die Klärung erfolgt durch Absetzen langsam, durch Filtration sehr unvollständig. Die vom unlöslichen Antheile möglichst getrennte Flüssigkeit opalisirte sehr stark.

Bei Anwendung von noch grösseren Mengen Zinn war die Menge des unlöslichen Rückstandes eine noch bedeutendere.

Danach wird die maximale Menge des Zinns, die durch Eisennitratlösung in salpetersaurer Lösung erhalten wird, durch die bei 2. gewählten Verhältnisse angedeutet, also etwa 1 Atom Zinn durch 1 Atom Eisen.

Bezüglich der erhaltenen Lösung war zu entscheiden, ob in ihr das Zinn noch als Metazinnsäure vorhanden ist, da eine Umwandlung dieser in die Orthosäure nicht ausgeschlossen war und dies als Erklärung für das Gelöstbleiben des Zinns ausreichend ist, und ob das Eisen als Eisenoxyd vorliegt, da möglicherweise durch das Zinn eine Reduction des Eisenoxyd zu Oxydul erfolgen konnte, welches durch das vorhandene Zinnnitrat gegen Salpetersäure passiv werden konnte.

Die erhaltene klare, gelbe, schwach opalisirende Eisen-Zinnnitratlösung zeigte folgende Reactionen:

Conc. Salpetersäure gibt eine gelblich weisse Fällung, die sich auf Zusatz von Wasser wieder löst. Aus diesem Grunde ist eine völlige Lösung des Zinns in einer Ferrinitratlösung bei Gegenwart stärkerer Salpetersäure nicht zu erwarten.

Conc. Salzsäure bewirkt eine ganz ähnliche Fällung; diese löst sich aber in einem Überschusse concentrirter Salzsäure klar auf.

Schwefelsäure fällt im verdünnten Zustande; die Fällung verschwindet auf Wasserzusatz nicht.

Weinsäure fällt beim Erwärmen, Essigsäure fällt nicht, färbt roth. Natriumacetat fällt beim Erwärmen, Kalium- und Natriumsulfat selbst bei grosser Verdünnung; Kalium-, Natrium- und Ammoniumchlorid und Kaliumnitrat fällen nicht.

Kaliumpermanganat wird nicht entfärbt.

Zinnchlorür bewirkt keine völlige Entfärbung der gelben Lösung, selbst wenn es im Überschusse zugesetzt wird; eine gleich gehaltreiche Eisennitratlösung wird durch dieses Reagens jedoch völlig entfärbt.

Weinsäure und Ammoniak fällt nicht, die Lösung lässt sich längere Zeit kochen, ohne sich zu trüben. Sucht man sie jedoch über einen gewissen Punkt zu concentriren, so scheidet sich ein unlöslicher Körper aus.

Nach diesen Reactionen ist die Entscheidung, ob Metazinnsäure in der Lösung vorliegt oder nicht, nicht so leicht zu treffen. Wohl spricht das Verhalten gegen Schwefelsäure und die Sulfate für die Existenz der Metazinnsäure in der Lösung, während das gegen Salzsäure, die Chloride und Nitrate als auch gegen Weinsäure und Ammoniak gegen das Vorliegen dieser spricht.

Wir müssen daher diese Frage als eine offene betrachten, wenn wir es auch, infolge des Nichteintretens der für Metazinnsäure charakteristischen Reactionen, die durch die gleichzeitige Anwesenheit des Eisens am wenigsten beeinflusst werden dürften, für wahrscheinlicher halten, dass eine Umwandlung des Meta- in das Orthozinnhydroxyd stattgehabt hat.

Dass das Eisen ganz als Oxyd vorlag, beweist das völlig indifferente Verhalten gegen Permanganat.

Für die Bildung dieser Eisen- und Zinn enthaltenden Lösung ist es gleichgiltig, ob man in der vorerwähnten Weise verfährt, oder ob man zu bereits abgeschiedener, aber feuchter Metazinnsäure, Salpetersäure und Eisen oder eine saure Lösung von Ferrinitrat bringt, erwärmt und verdünnt.

Concentrirt man die Ferrizinnnitratlösung in der Wärme, so scheiden sich bei einer gewissen Concentration Niederschläge ab, die nicht reine Metazinnsäure sind, sondern, wie schon ihre gelbe Farbe verräth, Eisen enthalten, und entschieden identisch sind mit jenen, die man bei Behandlung von Metazinnsäure mit unzureichenden Mengen saurer Ferrinitratlösung erhält.

Im Vacuum lassen sich jedoch die klaren Lösungen verdampfen; man erhält braungelbe, amorphe Rückstände, die sich in Wasser und auch in Weingeist klar auflösen, wenn die Menge des Zinns keine grössere war als jene des Eisens.

Ein so erhaltener Rückstand, der sich völlig klar in Wasser löste, wurde im Vacuum über Schwefelsäure und Ätzkali bis zum constanten Gewichte getrocknet und dann der Analyse unterworfen. Die Lösung des Rückstandes zeigt ein besonderes Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Leitet man nämlich in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung Schwefelwasserstoff, so entsteht selbst nach längerer Zeit bloss eine Trübung von feinvertheiltem Schwefel; Zinnsulfid fällt erst beim

Erwärmen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung nieder und zwar anfangs gelb, wird jedoch beim Stehen unter der Flüssigkeit rasch verfärbt und endlich olivenbraun.[1] Die Trennung des Eisens von Zinn gelingt dagegen leicht bei Anwendung von Schwefelammonium unter Zusatz von Salmiak.

0,6000 *g* des vacuumtrockenen Rückstandes gaben 0,1455 *g* Fe_2O_3 und 0,2450 *g* SnO_2.

0,6718 *g* gaben 41,3 Cc. Stickstoff (auf 0° und 760 *mm* reducirt), entsprechend 0,2002 *g* N_2O_5.

Ferner wurde qualitativ eine Spur von Ammoniak nachgewiesen. Die Zusammensetzung des Rückstandes ist daher:

SnO_2	40,83%	oder das Atomverhältnis	1,79
Fe_2O_3	24,25%		1,00
N_2O_5	29,80%		1,82
H_2O	5,12%		1,88

Dies entspricht der folgenden Zusammensetzung:

$$1{,}8\,(SnO_2H_2O) + Fe_2O_3\,1{,}8\,N_2O_5.$$

Um etwaige Gesetzmässigkeiten in der Zusammensetzung derartiger Zinneisenverbindungen zu erkennen, war es wünschenswerth möglichst zinnreiche Präparate zu untersuchen. Da aber die Herstellung von klaren Lösungen bei einem höheren Verhältniss als 1 Atom Fe: 1 Atom Sn in der beschriebenen Weise schwer gelingt, wohl weil die durch die energische Wirkung der Salpetersäure auf das Zinn gebildete Metazinnsäure vermöge ihres compacten Zustandes weniger leicht durch das Eisennitrat in Lösung gebracht wird, wurde ein anderer Weg zu deren Erzeugung vorgeschlagen.

Lösungen von Ferrinitrat und Zinnchlorid von bekanntem Gehalte wurden in bestimmten Verhältnissen gemischt und durch in geringem Überschusse zugesetztes Ammoniak gefällt, die Hydroxyde durch Decantiren und schliesslich auf dem Filter sorgfältig gewaschen, um die Ammoniaksalze nach Möglichkeit zu entfernen und hierauf mit verdünnter Salpetersäure über-

---

[1] Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 16. 2014. Auch Barfoed, Metazinnsäure. J. pr. Ch. 101. 369.

gossen. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder rascher bei allmäligem Erwärmen lösen sich die Hydroxyde zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die so erhaltenen Lösungen sind frei von jeder Opalescenz, wenn das atomistische Verhältnis zwischen Eisen und Zinn 1 : 1 nicht übersteigt. Ist ein höherer Betrag von Zinn vorhanden, so opalisiren sie und zwar umsomehr je zinnreicher sie sind. Lösungen, welche Zinn und Eisen im Atomverhältnis 2:1, beziehungsweise 3 : 1, enthielten, wurden im Vacuum verdampft. Die gewonnenen vacuumtrockenen Rückstände enthielten Salpetersäure und eine Spur Ammoniak, lösten sich aber nicht mehr völlig im Wasser auf.

Der Trockenrückstand bei einem Verhältnisse von 2 Sn : 1 Fe gab bei der Analyse (auf ammoniakfreie Substanz berechnet):

SnO_2 63,21%
Fe_2O_3 16,89 „
$N_2O_5 + H_2O$ 19,90 „

entsprechend $4\,(SnO_2 H_2O) + Fe_2O_3 . 1.1\,N_2O_5$;

jener bei einem Verhältnisse von 3 Sn : 1 Fe (gleichfalls für die ammoniakfreie Substanz).

SnO_2 66,88%
Fe_2O_3 11,92%
$N_2O_5 + H_2O$ 21.20%

entsprechend $6\,(SnO_2 H_2O) + Fe_2O_3\; 1,6\,N_2O_5$.

Es enthalten demnach diese Niederschläge, entgegen der von uns anfangs gehegten Ansicht, ganz bemerkenswerthe Mengen Salpetersäure, so dass diese als ein wesentlicher Bestandtheil der Niederschläge und somit auch des gelösten Körpers anzusehen ist, wenn auch die beigefügten Zahlen erkennen lassen, dass die Annahme constant zusammengesetzter Nitrate des Eisens nicht wohl zulässig erscheint. Eisennitrat, selbst basisches[1], hat demnach die Fähigkeit, fertig gebildete Metazinnsäure in Orthozinnsäure überzuführen und in Lösung befind-

[1] Wie aus dem Vergleiche des Verhaltens des vollig löslichen, zuerst analysirten Rückstandes und dem weiter unten angegebenen Verhalten des gelösten Zinnhydroxyds hervorgeht.

liches Orthozinnnitrat von der Umwandlung in unlösliche Metazinnsäure zu schützen.[1]

Bei der Herstellung der gemengten Hydroxyde des Eisens und des Zinns wurde die Beobachtung gemacht, dass diese nach dem Auswaschen der neutralen Ammoniaksalze anfangen, sich in Wasser zu lösen und es konnte in diesem Zeitpunkte durch Vertheilen des Niederschlags in Wasser und Erwärmen eine völlig klare, gelbe Lösung erhalten werden. Diese Lösung wird durch die Vermittelung einer sehr kleinen Menge von freiem Ammoniak bewirkt; denn sucht man ihr den Ammoniakgehalt durch längere fortgesetzte Dialyse zu entziehen, so erstarrt die Lösung gelatinös, wird jedoch durch eine geringe Ammoniakzufuhr wieder klar. Wir haben hier also den entgegengesetzten Fall, als er früher beobachtet worden ist; bei den salpetersauren Lösungen ist es die Löslichkeit des Eisenoxyds in Salpetersäure, welche das Zinnhydroxyd in Lösung erhält, hier wieder die Löslichkeit des Zinnhydroxyd in Ammoniak, welche das unlösliche Eisenhydroxyd in gleicher Weise beeinflusst. Auch bei relativ eisenreichen Hydroxydgemengen konnte die Lösung bewirkt werden, allerdings reicht da das blosse Erwärmen mit Wasser,

[1] Versuche mit separat erzeugtem Zinnnitrat führten nicht zum Ziele. Das durch Ammoniak aus Zinnchloridlösung gefällte und mit heissem Wasser gewaschene Hydroxyd ist in Salpetersäure auch beim Erwärmen unlöslich. Wenn es mit kaltem Wasser gewaschen wird, so zeigt sich meist die Erscheinung, dass das Hydroxyd nach dem Auswaschen der Ammoniaksalze allmählich in Lösung geht. Aus solchen Lösungen kann es durch Ammoniumcarbonat oder Essigsäure gefällt werden. Beide so erhaltenen Präparate erwiesen sich aber als in Salpetersäure unlöslich. Bloss auf einem Wege gelingt es ein, wenn auch nicht reines Zinnnitrat herzustellen und zwar durch Einfliessenlassen von gelöstem zinnsaurem Kalium in überschüssige, verdünnte und kalte Salpetersäure. Die Lösung ist farblos, klar und gibt frisch bereitet mit Zinnchlorür keine Metazinnsäurereaction. Nach kurzer Zeit ($^1/_2$ Stunde) kann jedoch mit Hilfe dieses Reagens die Bildung der Metaverbindung constatirt werden, eine Trübung war jedoch noch nicht eingetreten; dies geschieht erst nach längerem Stehen. Ein grösserer Gehalt an freier Salpetersäure verlangsamt diese Umwandlung. Die freie Salpetersäure wirkt demnach in einer Zinnnitratlösung der Bildung der Metaverbindung ebenso entgegen, wie freie Salzsäure bei der Umwandlung von Orthozinnchlorid in Metachlorid (Rose, Löwenthal).

Beim Erhitzen trüben sich die Lösungen, gleichviel ob mehr oder weniger freie Säure vorhanden ist, sofort.

respective die Spuren von Ammoniak, die den Niederschlägen noch anhängen, nicht mehr aus, sondern es muss noch eine geringe Menge Ätzammoniak zugegeben werden. Die so erhaltenen Lösungen, welche auf 1 At. Fe 1 respective 2 At. Sn enthalten, sind weit weniger haltbar als die sauren, sie gelatiniren nach mehrtägigem Stehen von selbst.

Alle diese Lösungen aber werden durch Zusatz von Salzen gefällt, gleichgiltig ob Chloride, Nitrate oder andere Salze zugefügt werden.

Wir unternahmen noch den, nach den vorhergehenden Erörterungen wohl ziemlich überflüssigen Versuch, derartige Lösungen durch Vereinigen von löslichem Zinnhydroxyd zu erzeugen.

Lösliches Zinnhydroxyd.

Jene Beobachtung, die zur Herstellung von, durch geringe Mengen von Ammoniak veranlasste Lösungen von Eisen- und Zinnhydroxyd führte, machte in uns die Hoffnung rege, auch ein reines Zinnhydroxyd in derartige Lösung überführen und derart ein Material erhalten zu können, wie wir es für den angedeuteten Versuch brauchten.

Wird Zinnhydroxyd aus Zinnchloridlösung mit nur wenig überschüssigem Ammoniak in der Kälte gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und auf dem Filter längere Zeit zur Verdrängung der Ammoniaksalze mit kaltem Wasser gewaschen, so tritt ein Punkt ein, wo sich das Zinnhydroxyd in Wasser auflöst. Die Lösung enthält nurmehr Spuren von Ammonsalzen, ist in der Kälte völlig haltbar, lässt sich aber nicht kochen, ohne sich zu trüben. Werden aus ihr durch Dialyse die letzten Spuren von Ammoniaksalzen entfernt, so lässt sich aus ihr durch Kochen jegliche Spur freien Ammoniaks entfernen. Das Einkochen der Lösung kann bis zu einer steifen Gallerte geschehen, diese löst sich beim Erwärmen mit Wasser aber nicht mehr völlig klar. Im Vacuum über Schwefelsäure verdampft gibt die Lösung farblose, durchsichtige, glasglänzende Stücke, die in Wasser unlöslich sind und nach dem Erhitzen wasserfreies Zinnoxyd in Gestalt glasglänzender, durchsichtiger Stücke von honiggelber Farbe zurücklassen. Die vacuumtrockene Substanz enthält 9,4% Wasser; das Hydrat

SnO_2H_2O, wie es Fremy[1] und Weber[2] durch Trocknen von Ortho-, respective Metazinnsäure im Vacuum erhielten, verlangt 10,72%.

Durch öfteres Einkochen und darauffolgendes Dialysiren erzielt man endlich eine schwach opalisirende Flüssigkeit, die auf Lakmus sauer reagirt[3], aber Metazinnsäure in grosser Menge enthält; denn wird diese Flüssigkeit mit Salpetersäure versetzt, so wird das gesammte Zinn ausgefällt.

Eine derart hergestellte (sowohl durch einfaches Waschen des Hydroxyds als auch durch Dialyse) Zinnhydroxydlösung wurde nun mit durch Dialyse erzeugten Eisenhydroxyd vereinigt; unter allen Verhältnissen entsteht dann aber sofort die Ausscheidung von Zinn und Eisen enthaltenden Niederschlägen.

In ähnlicher Art wie beim Eisen wurde die Einwirkung anderer Nitrate, u. zw. vornehmlich solcher Metalle, die Sesquioxyde bilden, auf Metazinnsäure untersucht. Gewöhnlich wurde unter Wasser aufbewahrte Metazinnsäure mit der sauren Nitratlösung übergossen, auf dem Wasserbade stark concentrirt und nach dem Erkalten mit dem mehrfachen Volumen kalten Wassers verdünnt (1. Verfahren) oder es wurde (2. Verfahren) in die stark saure Nitratlösung metallisches Zinn eingetragen und durch Erwärmen oxydirt. Nachher wurde auch diese Lösung in oben beschriebener Art weiter behandelt. Die in der einen oder anderen Weise erhaltenen Nitratlösungen wurden filtrirt und das klare Filtrat auf Zinn geprüft. Dabei zeigte sich Folgendes:

Chromnitrat wirkt ähnlich wie das Eisensalz; die Lösung ist reich an Zinn, lässt jedoch einen Theil desselben bei längerem Stehen fallen. Das Verhalten gegen Salze ist bezüglich der Hauptreactionen dasselbe, wie bei den eisenhaltigen Zinnlösungen.

Bei Verwendung von Cerinitrat geht kein Zinn oder höchstens Spuren in Lösung; allerdings wurde hier nach dem 2. Verfahren gearbeitet, bei welchem eine Reduction des Cerinitrats zu Cerosalz möglich ist.

---

[1] J. B. 1847, 1848. 438.

[2] Pogg. Ann. 122. 358.

[3] Vgl. Graham, Compt. rend. 59. 174.

Aluminiumnitrat, Uranylnitrat, Kobaltnitrat, Nickelnitrat und Kupfernitrat lösen keine Metazinnsäure.

Schliesslich wurde noch der Versuch zur Entscheidung der Frage angestellt, ob Eisensalze anderer Säuren eine ähnliche lösende Wirkung auf Metazinnsäure ausüben. Doch waren wir hier, wenn nicht Salze schwacher Säuren in die Untersuchung einbezogen werden sollten, in der Wahl der Salze ziemlich beschränkt. Eine saure Chloridlösung ist nicht anwendbar, da Salzsäure bekanntlich Metazinnsäure löst. Dagegen war die Wirkung von Ferrisulfat zu untersuchen, schon deshalb interessant, weil Sulfate und freie Schwefelsäure bei den Nitratlösungen als Fällungsmittel wirken. Dieser Fall wurde daher näher untersucht.

1. Metazinnsäure wurde mit einer sauren Ferrisulfatlösung übergossen und ein Theil bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage stehen gelassen, der andere Theil auf dem Wasserbade nach früher geschilderter Art behandelt. Die filtrirten Lösungen waren in beiden Fällen zinnfrei.

2. Ferrisulfat wurde unter Zusatz von conc. Schwefelsäure mit Metazinnsäure gemengt und die Masse so stark erhitzt, dass ein Theil der überschüssigen Schwefelsäure abrauchte. Hierauf liesen wir die breiige Masse erkalten und brachten eine Hälfte derselben in heissem Wasser zur Vertheilung, während wir die andere Hälfte unter Vermeidung einer beträchtlicheren Temperaturerhöhung in kaltes Wasser einrührten. Nach dem Abfiltriren des ungelöst gebliebenen Rückstandes wurde auf Zinn geprüft. Die heiss bereitete Lösung enthielt kein Zinn, die kalt bereitete dagegen grössere Mengen desselben, wenngleich sie anscheinend nicht so zinnreich war, als wie die Nitratlösungen. Beim Erhitzen lässt diese Lösung alles Zinn fallen, hält sich dagegen bei gewöhnlicher Temperatur wochenlang klar.

Die im obigen mitgetheilten Beobachtungen, besonders jene, welche sich auf die wahrscheinliche Umwandlung des Metazinnhydroxyds in das Orthohydrat beziehen, laden zu weiteren Versuchen über die interessanten Isomerieverhältnisse der Hydroxyde des Zinns ein, die augenscheinlich zur Lösung des Problems im Sinne der Massenwirkung führen müssen, wozu schon mancherlei Anhaltspunkte gewonnen sind.

Neuerungen beim gebräuchlichen Verbrennungsverfahren

von

Dr. **Fritz Blau.**

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in organischen Substanzen ist eine so häufig auszuführende Operation, dass Neuerungen, die gestatten, dieselbe weitaus schneller und zugleich sicherer zu erzielen, wohl allgemein willkommen geheissen werden dürften.

In Folgendem will ich eine der zumeist gebräuchlichen Verbrennungsmethode im offenen Rohr sich auf das engste anschliessende und ohne wesentliche Mühe und Kosten leicht einzurichtende Modification beschreiben, die ich durch eine Reihe von Analysen als vollkommen zweckentsprechend erkannt habe, und die inzwischen auch von Anderen adoptirt und mit völlig zufriedenstellendem Erfolge angewandt wurde.

Der von mir durch längere Zeit benutzte Apparat besteht aus einem 114 *cm* langen Verbrennungsrohr, das, in einem 85 *cm* langen (Glaser'schen) Ofen liegend, hinten 10, vorne 19 *cm* aus demselben hervorragt.

An das Rohr sind nacheinander ein Chlorcalciumrohr (nicht unter 30 *g* Chlorcalcium enthaltend) und zwei Absorptionsröhren, jede zu zwei Drittel mit Natronkalk (nicht unter 20 *g*), zu ein Drittel mit Chlorcalcium gefüllt, angesetzt. Das zweite Natronkalkrohr nimmt in der Regel um höchstens 1 *mg* zu, kann also beliebig oft benützt werden, im ersten ist der Natronkalk nach jeder Analyse durch frischen zu ersetzen, daher dasselbe zweck-

mässig mit gut eingeschliffenen Glasstoppeln versehen ist. An die Absorptionsröhren schliesst sich ein Schwefelsäure enthaltender Indicator von möglichst kleinem Volumen, doch nicht unter 1 *dm* hoch, endlich folgt eine unten tubulirte Mariotte'sche Flasche von 2 *l* Inhalt, die unten mit einem Hahn versehen ist; sie dient als ein gleichmässig wirkender, niemals versagender Aspirator (man saugt mittelst einer Wassersäule von etwa 10 *cm*).

Das Verbrennungsrohr enthält eine Schicht von etwa 60 *cm* Länge (vom vorderen Ende des Ofens bis 25 *cm* vom hinteren Ende desselben reichend), bestehend aus Kupferdrahtnetzrollen (etwa sechs von je 10 *cm* Länge), die fest gerollt überall an den Wänden des Rohres gut anliegen. Die Drahtnetze werden, bevor der vorderste Theil des Rohres gefüllt wird, so lange im Sauerstoffstrom erhitzt, als sie noch dieses Gas aufnehmen, dann im Wasserstoff- oder Alkoholdampfstrom wieder reducirt und nun nochmals oxydirt, wodurch eine sehr wirksame Oberfläche erhalten wird. Das dazu zu benützende Kupferdrahtnetz enthalte circa 75 Drähte von 0·3 *mm* Durchmesser auf den Decimeter.[1]

Hat man auf halogenhaltige Substanzen Rücksicht zu nehmen, so ist die vorderste Kupferdrahtnetzspirale durch eine Silberdrahtnetzrolle zu ersetzen.

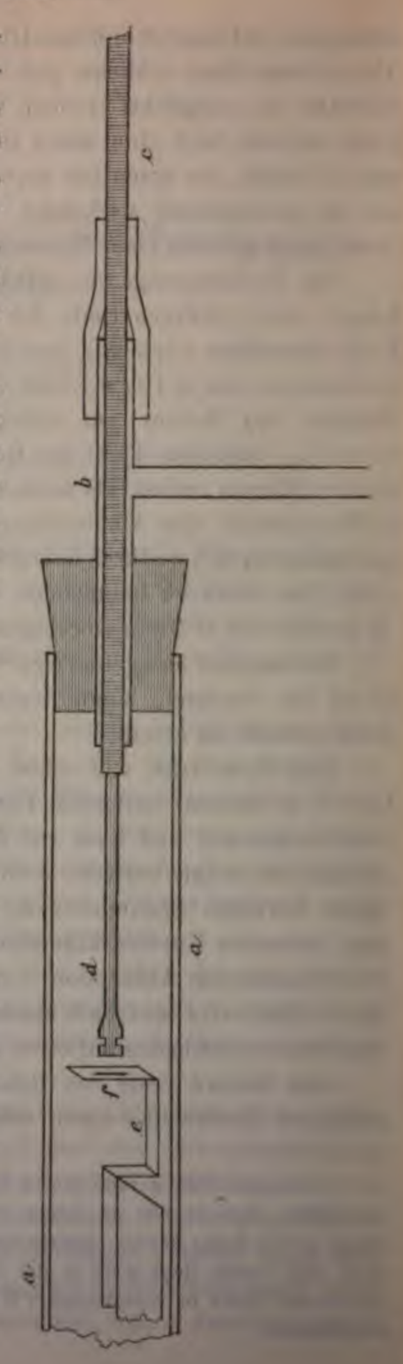
Das Rohr ragt, wie schon erwähnt, 19 *cm* aus dem Ofen hervor; in diesem vordersten Theil befindet sich, 6 *cm* vor dem Ofen beginnend und 3 *cm* vor dem Kautschuk, der das Chlorcalciumrohr trägt, entfernt endend, eine 10 *cm* lange Schicht reinen körnigen Bleisuperoxyds, eingeschlossen zwischen zwei ganz schmalen Kupferdrahtnetzröllchen. Das Bleisuperoxyd, das, wie bekannt, zur Absorption von Stickoxyden und schwefeliger Säure dient, wird innerhalb eines kleinen, längs des Rohres verschiebbaren Luftbades auf etwa 160° erwärmt.

Das hintere Ende des Rohres trägt mittelst eines einfach gebohrten Kautschuks einen sehr leicht herzustellenden kleinen

[1] Ich empfehle gerade dieses Drahtnetz, das Handelswaare ist, zu verwenden, weil es nur an seiner äussersten Oberfläche Sauerstoff aufnimmt und in Folge dessen niemals zerfällt. Dies gilt von dickeren Drähten nicht. Der Grund liegt wohl in der durch das Ziehen zu Draht von verschiedener Dicke in verschiedener Weise veränderten physikalischen Beschaffenheit.

Apparat — das einzige wesentlich Neue an der ganzen Einrichtung —, der den Zweck hat, das Schiffchen innerhalb des Rohres verschieben zu können, selbstverständlich bei vollkommenem Abschluss gegen aussen.

Seine Einrichtung wird durch die beigegebene Zeichnung deutlich.



Er besteht aus einem *T*-Rohr, dessen seitlicher Ansatz zur Luft-, respective Sauerstoffzuführung dient; der horizontale Schenkel *b* ist 10 *cm* lang und hat ein Lumen von etwa 3 *mm*; durch denselben ist ein Glasstab von nur so viel geringerer Dicke, dass er ohne Reibung innerhalb *b* verschoben werden kann, gesteckt und mittelst eines dickwandigen, englumigen, 4 *cm* langen Kautschukschlauches, der zugleich über das Rohr *b* und über den Stab *c* geschoben ist, so mit *b* verbunden, dass er *b* (und damit auch das Verbrennungsrohr) von der äusseren Luft völlig abschliesst, zugleich aber mit nur geringer Reibung nach Belieben innerhalb *b* hin- und hergeschoben werden kann.

Dieser Verschluss ist bei Anwendung von gutem Kautschukmaterial, und wenn die Differenz zwischen der Dicke des Glasstabes und dem äusseren Durchmesser von *b* keine unnöthig grosse ist, vollkommen dicht;

sollte die Reibung etwas gross sein, so bringt man eine Spur Federweiss (Magnesiumsilicat) in den Schlauch.

In das Ende des (4 *dm* langen) Glasstabes ist ein Platindraht von 10 *cm* Länge und 1 *mm* Durchmesser eingeschmolzen; derselbe ist an seinem vorderen, mit *d* bezeichneten Ende plattgeschlagen und durch Ausfeilen zu einem Haken gestaltet.

Das Platinschiffchen trägt einen Ansatz, dessen Form durch die Zeichnung wohl vollkommen deutlich ist, aus starkem, 4—5 *mm* breitem Platinblech, in dessen senkrecht aufgebogenem (vom Schiffchen abgekehrten) Ende ein vertikaler Schlitz (*f*) von 1 *mm* Breite und 3—4 *mm* Länge sich befindet.

Schiebt man den Glasstab *c* vorwärts, so dass der Haken in den Schlitz *f* fällt und dreht man den Stab 90° um seine Axe, so sitzt der Haken, und das Schiffchen ist mit dem Glasstabe fix verbunden, kann also bei völligem Luftabschluss von aussen im Rohr hin- und hergeschoben werden.

Diese Beweglichkeit benütze ich zur Regulirung des Verbrennungsganges, und es ist ohne jede Erörterung klar, dass man dieselbe ausserordentlich viel feiner gestalten kann, als wenn man, wie bisher, durch Anzünden, respective Auslöschen von Brennern, Auflegen von Kacheln, Einschieben von Eisenringen die Hitze verstärkt oder verringert.

Man erzielt durch die beschriebene Einrichtung zunächst den Vortheil, dass man die Verbrennung mit fast vollständiger Gleichmässigkeit leiten kann, und eine einfache Rechnung lehrt, dass dann, wenn in jedem Zeittheilchen wirklich eine annähernd gleiche Menge von Verbrennungsproducten erzeugt wird und man nicht unnöthig viel Substanz anwendet, ein Zeitraum von 20 Minuten weitaus hinreichend ist, um die Verbrennung so weit zu bringen, dass nur noch übrig bleibt, die kohligen Ausscheidungen durch Sauerstoff zu oxydiren und diesen durch trockene Luft zu ersetzen, ohne dass desshalb ein besonders rascher Gang nöthig wäre.

Dazu kommt, dass man ein Zuschnellwerden des Ganges nicht befürchten muss, da man in jenem Momente, wo die gestattete Grenze der Geschwindigkeit überschritten werden könnte, diese durch Zurückziehen des Schiffchens fast augenblicklich bis

zu jedem gewünschten Grade mässigen kann, während, im Falle das Schiffchen nicht beweglich ist, ein zu rascher Gang von den nachtheiligsten Folgen begleitet wird, da derselbe auch nach dem Entfernen der Wärmequelle längere Zeit anhält, so lange nämlich das Rohr selbst noch heiss ist.

Ferner kann die Verbrennung von dem Moment, wo das Schiffchen im Rohr und der Apparat geschlossen ist, sogleich mit voller Geschwindigkeit begonnen werden, ja, es schadet nichts, wenn gerade zu Anfang dieselbe etwas grösser wird als später gestattet wäre, da ja die Gase zunächst doch nicht über die „Verbrennungszone" hinausgetrieben werden und das, was zuerst durch die Apparate streicht, nur reine trockene Luft ist.

Soll eine Analyse ausgeführt werden, so wird, während ein Luftstrom durch das Rohr streicht, das Bleisuperoxyd auf 160 bis 180° erwärmt, der hintere Theil des Ofens dagegen vor der Hitze des vorderen, zum Glühen gebrachten, durch Herausnehmen der Eisenkerne bis auf einen oder zwei ganz hinten befindliche und eventuell (bei flüchtigen Substanzen) durch einen Asbestschirm geschützt.

(Man heizt bis ungefähr 5 *cm* über das Kupfer hinaus.)

Während des Anheizens werden die nöthigen Wägungen ausgeführt.

Glüht der Ofen — ein Erhitzen bloss zur schwachen Rothgluth ist entschieden zu verwerfen —, so setzt man die Absorptionsapparate an, führt das Schiffchen ins Rohr, verkuppelt es mit dem Haken, verbindet den Indicator mit dem Aspirator, öffnet den Hahn des letzteren vorsichtig, aber so weit, dass er in gleicher Zeit mehr Luft wegzusaugen im Stande ist, als ihm während der Verbrennung je zugeführt werden kann, schiebt nun das Schiffchen an die passende Stelle, die man bei einiger Übung in 1—2 Minuten gefunden hat, und verbrennt in einem Luftstrom, der stark genug ist, um zu verhindern, dass etwas von der Substanz oder deren Zersetzungsproducten zu weit zurücksublimire (damit man nicht gezwungen wird, zum Schlusse auch den Glasstab zum Glühen zu erhitzen, da er in diesem Falle deformirt werden könnte). Bei einiger Vorsicht wird diese kaum jemals eintreten, sollte es doch einmal gesc

der Schaden nach beendigter Verbrennung in einigen Minuten reparirt.

In dem Masse, als der Gang träger wird, rückt man das Schiffchen vorwärts, schliesslich bis in den glühenden Theil des Rohres, schiebt die noch fehlenden vorgewärmten Eisenringe ein, erhitzt sie zum Glühen und ersetzt den Luftstrom durch einen kräftigen Sauerstoffstrom, der, wenn er bis zum reducirten Kupfer gedrungen ist, geradezu stürmisch durchgeleitet werden kann, da ja das Gas völlig aufgenommen wird.

Ist das Kupfer gesättigt, was sich durch einen rascheren Gang der Blasen durch den Indicator und Aspirator bemerklich macht, so wird der Sauerstoffstrom sogleich durch einen ziemlich kräftigen Luftstrom wieder ersetzt, ohne dass man abwartet, bis der erstere bis zum Indicator gedrungen wäre, nimmt den Aspirator ab und weist nach kurzer Zeit den Sauerstoff und bald darauf die nachströmende Luft nach.

Das im vordersten Theile des Rohres sich condensirende Wasser wird während der zweiten Hälfte der Verbrennung durch Verschieben des erhitzten Kästchens bis zum Stoppel ins Chlorcalciumrohr getrieben.

Die Verbrennungsdauer, gerechnet von der Einführung des Schiffchens bis zur Abnahme der Absorptionsapparate, beträgt durchschnittlich 30—35 Minuten, niemals ist man gezwungen, die Zeit von 50 Minuten zu überschreiten, häufig aber kann man noch weit schneller arbeiten, wie auch meine Beleganalysen zeigen, die ich hier anschliessen will.

A. Rohrzucker.

I. 0·2283 *g* Substanz gaben 0·1319 *g* Wasser und 0·3525 *g* Kohlensäure.

II. 0·2091 *g* Substanz gaben 0·1211 *g* Wasser und 0·3220 *g* Kohlensäure.

III. 0·2025 *g* Substanz gaben 0·1196 *g* Wasser und 0·3122 *g* Kohlensäure.

IV. 0·2116 *g* Substanz gaben 0·1177 *g* Wasser und 0·3241 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$
	I	II	III	IV	
H	6·43	6·45	6·61	6·19	6·45
C	42·11	42·00	42·05	41·77	42·10
Dauer der Verbrennung in Minuten......	35	30	19	14.	

B. Naphtalin.

I. 0·1917 *g* Substanz gaben 0·1057 *g* Wasser und 0·6580 *g* Kohlensäure.

II. 0·1805 *g* Substanz gaben 0·0982 *g* Wasser und 0·6187 *g* Kohlensäure.

III. 0·1588 *g* Substanz gaben 0·0904 *g* Wasser und 0·5469 *g* Kohlensäure.

IV. 0·1768 *g* Substanz gaben 0·0961 *g* Wasser und 0·6062 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_8$
	I	II	III	IV	
H	6·13	6·04	6·32	6·04	6·26
C	93·61	93·48	93·93	93·51	93·74
Dauer der Verbrennung in Minuten......	40	30	29	24.	

C. Benzoësäure.

I. 0·1822 *g* Substanz gaben 0·0778 *g* Wasser und 0·4577 *g* Kohlensäure.

II. 0·2018 *g* Substanz gaben 0·0892 *g* Wasser und 0·5108 *g* Kohlensäure.

III. 0·1904 *g* Substanz gaben 0·0874 *g* Wasser und 0·4813 *g* Kohlensäure.

IV. 0·2022 *g* Substanz gaben 0·0896 *g* Wasser und 0·5100 *g* Kohlensäure.

V. 0·1495 *g* Substanz gaben 0·0674 *g* Wasser und 0·3784 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_7H_6O_2$
	I	II	III	IV	V	
H	4.76	4·92	5·11	4·93	5·02	4·93
C	68·51	69·03	68·94	68·79	69·03	68·84
Dauer der Verbrennung in Minuten ...	45	30	29	31	10.	

D. Colchicein.

I. 0·1876 *g* Substanz gaben 0·1024 *g* Wasser und 0·4536 *g* Kohlensäure.

II. 0·1759 *g* Substanz gaben 0·0997 *g* Wasser und 0·4263 *g* Kohlensäure.

III. 0·1870 *g* Substanz gaben 0·1071 *g* Wasser und 0·4516 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_6$
	I	II	III	
H	6·08	6·31	6·38	6·08
C	65·94	66·20	65.86	66·15
Dauer der Verbrennung in Minuten	47	50	38.	

E. α-Dipyridyl.

0·2210 *g* Substanz gaben 0·1073 *g* Wasser und 0·6208 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8N_2$
H	5·40	5·14
C............................	76·61	76·87
Dauer der Verbrennung in Minuten .	35.	

F. α-Dipiperidyl.

I. 0·1653 *g* Substanz gaben 0·1748 *g* Wasser und 0·4335 *g* Kohlensäure.

II. 0·14375 *g* Substanz gaben 0·1531 *g* Wasser und 0·3760 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2$
	I	II	
H	11·78	11·85	11·92
C	71·52	71·34	71·37
Dauer der Verbrennung in Minuten	48	50.	

G. Nicotinsäure.

0·1858 *g* Substanz gaben 0·0665 *g* Wasser und 0·4000 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_2$
H	3·98	4·07
C	58·71	58·51
Dauer der Verbrennung in Minuten	30.	

H. γ-Pyridincarbonsäure.

I. 0·1759 *g* Substanz gaben 0·0617 *g* Wasser und 0·3758 *g* Kohlensäure.

II. 0·2033 *g* Substanz gaben 0·0723 *g* Wasser und 0·4343 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5NO_2$
	I	II	
H	3·90	3·96	4·07
C	58·27	58·26	58·51
Dauer der Verbrennung in Minuten	37	33.	

Ich will hier noch einige Analysenzahlen anschliessen, die mir mein Freund Herr Dr. Hugo Strache, der sich seit einiger Zeit meines Verfahrens bedient, bereitwilligst zur Verfügung stellte, wofür ich ihm meinen besten Dank sage. Sie sind einer inzwischen vorläufig publicirten Arbeit entnommen.

a) Cinchomeronaminsäure.

0·1841 *g* Substanz gaben 0·0642 *g* Wasser und 0·3440 Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$
H....	3·88	3·62
C....	50·96	50·57.

b) Cinchomeronaminsaures Silber.

0·2159 *g* Substanz gaben 0·0400 *g* Wasser und 0·2427 *g* Kohlensäure, das zurückbleibende Silber wog 0·0856 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5N_2O_3Ag$
H.....	2·06	1·84
C.....	30·66	30·78
Ag....	39·65	39·54.

c) Cinchomeronsäure-Imid.

0·1923 *g* Substanz gaben 0·0465 *g* Wasser und 0·4003 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4N_2O_2$
H.....	2·68	2·71
C.....	56·77	56·72.

d) Saurer Cinchomeronsäureäthylester.

0·1782 *g* Substanz gaben 0·0754 *g* Wasser und 0·3615 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9NO_4$
H.....	4·71	4·63
C.....	55·33	55·37.

e) Silbersalz des sauren Cinchomeronsäure-äthylesters.

0·2174 *g* Substanz gaben 0·0487 *g* Wasser und 0·2826 *g* Kohlensäure; es hinterblieben 0·0780 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8NO_4Ag$
H.....	2·49	2·66
C.....	35·45	35·76
Ag....	35·88	35·74.

Die Verbrennungsdauer wurde nicht genau gemessen, war aber meist kürzer als 40 Minuten.

Her Rudolph Jahoda stellte mir ebenfalls eine Anzahl, im Laufe einer bisher nicht veröffentlichten Arbeit nach meiner Modification des Verbrennungsverfahrens gewonnener Analysenresultate zur Verfügung, wofür ich hiemit meinen besten Dank ausspreche. Die Zeit von $^3/_4$ Stunden wurde nie überschritten.

α) Orthonitrobenzylsulfid.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_4CH_2NO_2)_2S$
	I	II	
H.....	4·22	4·03	3·94
C.....	55·33	55·08	55·26.

β) Orthoamidobenzylsulfidchlorhydrat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $2(HCl)(C_6H_4CH_2NH_2)_2S$
	I	II	
H.....	5·95	5·27	5·68
C.....	52·84	52·88	52·91.

γ) Platindoppelsalz des vorigen Körpers.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(PtCl_4)(C_6H_4CH_2NH_2HCl)_2S$
H.....	2·47	2·75
C.....	25·53	25·72
Pt.....	29·51	29·71.

δ) Orthoamidobenzylsulfid (freie Base).

In 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_4CH_2NH_2)_2S$
H.....	6·35	6·55
C.....	68·70	68·85.

Aus den angeführten Verbrennungszeiten ersieht man, dass meine Modification in Bezug auf Schnelligkeit der Ausführung jeder bisher bekannten überlegen ist.

Von Versuchen, die Verbrennungsdauer abzukürzen, ist zunächst die Kopfer'sche Methode zu erwähnen, doch leidet sie an dem Fehler, dass die Richtigkeit der Analysenresultate von dem Verhältniss der Menge des zugeführten Sauerstoffes zur gleichzeitig zu verbrennenden Substanzmenge abhängig ist. Sie ist übrigens, auch davon abgesehen, nicht allgemein anwendbar.[1]

Das sich diesem Verfahren anschliessende Lippmann-Fleissner'sche ist von dem erwähnten Fehler frei und dem Kopfer'schen unbedingt überlegen.[2]

[1] Siehe Monatsheft VII, S. 573.

[2] Monatsheft VII, S. 9.

Aber einerseits erreichen die beiden angeführten Methoden mein Verfahren bei weitem nicht an Schnelligkeit, anderseits gibt es Substanzen, die ausserordentlich schwer verbrennliche Gase abgeben, für die eine so kurze Verbrennungszone, wie sie in beiden Fällen benützt wird, und eine Temperatur, die jedenfalls bedeutend unter der liegt, wie man sie im Glaser'schen (oder einem ähnlichen) Ofen erzeugt, nicht zur völligen Oxydation genügt.

So konnte ich Colchicin in der Zeit von $1^1/_2$ Stunden mit Anwendung des Lippmann-Fleissner'schen Verfahrens nicht mit gutem Resultate verbrennen.

Wie immer man übrigens über die verschiedenen Verbrennungsmodificationen urtheilen mag, so ist es doch immer klar, dass eine lange Verbrennungszone, die stark erhitzt wird, mehr Sicherheit bieten muss als eine kurze, mässig erhitzte, und dies ist der Grund, wesshalb ich mich bei der Ausarbeitung meines Verfahrens dem alten und bewährten, im langen Ofen zu verbrennen, angeschlossen habe.

Was die Füllung der Verbrennungszone anbelangt, so war ich auf ein Material bedacht, das eine bedeutende Oberfläche bietet und im Raume gleichmässig vertheilt ist, ohne aber diesen stark zu erfüllen.

Die letzteren zwei Bedingungen werden von dem gewöhnlichen körnigen Kupferoxyd nicht besonders erfüllt, denn dieses gruppirt sich von selbst, wenigstens nach einiger Zeit so, dass im unteren Theile des Rohres die Körner dichter liegen als im oberen, wodurch, wenn auch nicht gerade ein Kanal entsteht, doch die Gase vorwiegend den oberen Theil des Rohres passiren werden.

Andererseits nimmt das Material selbst ein bedeutendes Volumen ein, wodurch die Gase zu schnellerem Durchstreichen gezwungen werden.

Um die letzte Bemerkung zu verdeutlichen, will ich ein etwas extremes Beispiel benützen. Nehmen wir an, die Verbrennungszone enthalte 100 cm^3 und die Durchgangsgeschwindigkeit der Gase sei 2 cm^3 per Secunde.

Ist die Verbrennungszone nun zu einem Zehntel mit Oxydationsmaterial erfüllt, so nehmen die Gase den Raum von 90 cm^3

ein und werden daher 45 Secunden in der Zone verweilen. Erfüllt dagegen das Oxydationsmaterial neun Zehntel des Raumes, so bleiben nur 10 cm^3 für die Gase, die dann schon in 5 Secunden den Raum passiren werden.

Man sieht daraus, dass unter sonst gleichen Umständen in dem ersten Falle irgend eine Substanzmenge mit neunfach grösserer Geschwindigkeit total verbrannt werden kann, wie im zweiten.

Will man doch körniges Kupferoxyd anwenden, so ist es rathsam, dasselbe vor der ersten Analyse seiner ganzen Länge nach wenigstens oberflächlich zu reduciren und wieder zu oxydiren, wodurch es bedeutend an Wirksamkeit gewinnt.

Der Lippmann-Fleissner'sche Kupferoxydasbest ist in fast jeder Beziehung ausgezeichnet, nur kommt es, besonders wenn man längere Schichten anwendet, leicht vor, dass Verstopfung eintritt.

Es ist vortheilhaft, demselben etwa 10 *g* moleculares Silber zuzusetzen (Halogene).

In letzter Zeit wurde von Dudley Mangansuperoxyd (respective Manganoxyduloxyd) vorgeschlagen.

Dieses Material mag als Oxydationsmittel ganz ausgezeichnet sein, es hat aber einen principiellen Fehler, der vielleicht in der Praxis weniger zu Tage tritt, der mich aber bisher abgehalten hat es zu versuchen; den nämlich, dass es je nach der Temperatur und der Atmosphäre, in der es sich befindet, im Stande ist, Sauerstoff aufzunehmen oder abzugeben.

Da nun die Temperatur bei Verbrennungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken kann und die Natur des umgebenden Gases in verschiedenen Phasen verschieden ist, so mag es leicht geschehen, dass, während Sauerstoff durchgeleitet wird, dieser in grossen Mengen aufgenommen wird, wodurch Zeit verloren geht, und dass dann, wenn der Sauerstoffstrom durch einen Luftstrom ersetzt wird, dieser beständig Sauerstoff wegführt, so dass beim Prüfen, ob noch Sauerstoff nachweisbar ist, der glimmende Span sich noch längere Zeit entflammt, wenn schon ein bedeutendes Luftquantum das Rohr durchstrichen hat und die Absorp-

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesellschaft, XXI, S. 3172.

tionsapparate mit einer an Sauerstoff reicheren, also schwereren Luft erfüllt sind. Bei Verwendung von möglichst wenig Material wird dieser Fehler gewiss auf ein Minimum reducirt, so dass Manganoxydasbest vielleicht Vortheile verspricht.

Die Anwendung von Natronkalk statt der Kalilauge bei Verbrennungen ist nicht neu, verdient aber bei der bedeutend grösseren Absorptionsfähigkeit desselben für stark durch fremde Gase verdünnte Kohlensäure eine grössere Anwendung.

Wie immer man übrigens die Details des Verbrennungsapparates gestalten mag, die Regulirung der Temperatur durch Verschieben des Schiffchens im Rohr wird unter allen Umständen gegenüber der bisher üblichen ziemlich rohen Regulirung immer eine bedeutende Zeitersparniss und eine beträchtlich vergrösserte Sicherheit der Ausführung nach sich ziehen müssen.

Notiz zur Darstellung von Mono- und Di-Brompyridin

von

Dr. Fritz Blau.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Diese beiden Körper wurden zuerst von Hofmann aus salzsaurem Pyridin und Brom im geschlossenen Rohr bei etwa 200° dargestellt.

Ciamician und Silber (Ber. d. d. ch. Ges. XVIII. 722) haben, Hofmanns Versuche wiederholend, die Ausbeute angegeben. Sie erhielten aus 100 *g* Pyridin 60 *g* des Ausgangsmaterials zurück, und gewannen 26 *g* Mono-Brom- und 42 *g* Di-Brompyridin. (Ich habe übrigens diese Ausbeuten, in derselben Weise arbeitend, wohl an Di-Brompyridin, nicht aber an Mono-Brompyridin erreicht.)

Die Reaction, die in zugeschmolzenen Röhren vor sich geht, wird mit nur 5 *g* Pyridin auf einmal ausgeführt, es wären also zur Gewinnung von 100 *g* Mono-Brompyridin 80 Röhren (durch 24 Stunden auf 210°) zu erhitzen, unter der Voraussetzung, dass alle den Druck aushalten, was jedoch leider nicht der Fall ist.

Daraus sieht man, wie schwer grössere Quantitäten dieses Körpers zu haben sind.

Ich habe einen etwas anderen Weg eingeschlagen, der zwar mit grösserem Verluste an Pyridin verbunden ist, insofern als weniger Ausgangsmaterial zurückgewonnen wird, der jedoch

auf einmal grosse Quantitäten Pyridin bei gewöhnlichem Druck zu verarbeiten gestattet.

In einer tubulirten ungefähr 600 cm^3 fassenden Retorte mit langem und (3 *cm*) weiten durch Asbestpapier dicht angesetztem Luftkühlrohr, die auf Rückfluss gestellt ist, wird völlig wasserfreies schwefelsaures (oder salzsaures) Pyridin (aus 100 *g* Pyridin dargestellt) bis zum Kochen, respective Dissociiren erhitzt.

In dem Tubus ist das nach unten abgebogene Abflussrohr eines Fractionirkolbens befestigt, aus welchem 200 *g* Brom durch einen langsamen Kohlensäurestrom in die Retorte übergetrieben werden können.

Das Einleitungsrohr mündet 1—$1^1/_2$ *cm* über dem Spiegel des geschmolzenen Salzes.

Man regulirt das Zuströmen des Bromdampfes durch stärkeres und schwächeres Erhitzen des auf einem Wasserbade befindlichen Kölbchens und durch die Stärke des Kohlensäurestromes so, dass kein freies Brom aus der Retorte entweicht.

Die auftretenden Mengen von Bromwasserstoff und (bei Anwendung von schwefelsaurem Salze) schwefeliger Säure werden irgendwie unschädlich gemacht. Das Einleiten kann bei Anwendung von 100 *g* Pyridin in 6—8 Stunden bequem beendet sein; sollte, wenn das meiste Brom verbraucht ist, die Masse zu stark stossen, so hört man früher auf.

Es ist ferner besonders gegen Schluss daraufzusehen, dass durch sublimirendes Salz das Kühlrohr nicht verstopft werde.

Die Masse wird noch warm in das sechsfache Gewicht Wasser gegossen, die Flüssigkeit filtrirt, und der Rückstand an der Luft getrocknet sublimirt, wobei ein Harz zurückbleibt und Di-Brompyridin, sowie bromwasserstoffsaures Di-Brompyridin sublimiren.

Das Filtrat wird erst für sich mit Wasserdämpfen destillirt, wobei die Hauptmenge des Di-Brompyridins übergeht, dann nach Zusatz von überschüssigem Ätzkali, wobei Pyridin, Mono-Brompyridin und noch ein wenig Di-Brompyridin überge[illegible] in Bezug auf deren Trennung verweise ich auf H[illegible] Angaben.

Ich erhielt so in einer Operation aus 100 *g* Pyridin 40 *g* Ausgangsmaterial zurück, 34 *g* Mono- und fast ebensoviel Di-Brompyridin.

Die Ausbeuten sind demnach im Ganzen nicht besser als Ciamician und Silber sie angeben, dies spielt aber bei der Billigkeit des Pyridins keine grosse Rolle; die Hauptsache ist wohl, dass man grosse Mengen auf einmal und im offenen Gefässe verarbeiten kann. Ich habe in wenigen Tagen auf diesem Wege 150 *g* Brom-Monopyridin erhalten.

Über die trockene Destillation von pyridincarbonsauren Salzen

I. Destillation von picolinsaurem Kupfer

von

Dr. **Fritz Blau**.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Vor etwa einem Jahre habe ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, XXI, 1077, über diesen Gegenstand eine vorläufige Mittheilung veröffentlicht; obgleich ich inzwischen zu einem nur theilweisen Abschluss gekommen bin, will ich nun doch die gewonnenen Resultate etwas ausführlicher besprechen.

Trockenes picolinsaures Kupfer wurde der Destillation unterworfen; da die Ausbeute an Destillationsproducten besser ist, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, habe ich das Salz in Quantitäten von nur wenig über 1 *g* destillirt.

Um trotzdem möglichst rasch arbeiten zu können, ging ich in folgender Weise vor:

In kleine Eprouvetten (von 11 *mm* Durchmesser und 11 *cm* Länge) wurde je 1 *g* Substanz gebracht, dann das Gefäss 4 *cm* vom Rande entfernt eingeschnürt, zu einem 2 *mm* weiten, 4—6 *cm* langen Röhrchen ausgezogen und der Trichter oben abgebrochen.

Die Hälse wurden mit feingespaltenen Asbeststreifen umwickelt und dann in die (etwas ausgeweitete) Mündung eines im Winkel von 100° gebogenen, 5 *mm* weiten Rohres gesteckt, das durch eine Öffnung eines doppelt gebohrten Stopfens fast zum Boden einer 1—2 *l* haltenden Flasche reichte, während die andere Öffnung mit dem Abzug communicirte.

Durch vorsichtiges Erwärmen des Hälschens mit einer ganz kleinen Flamme wurde dieses ein wenig gebogen und so aus der Eprouvette ein völlig zweckentsprechendes Retörtchen gebildet, das nun sogleich mit dem dreifachen Brenner erhitzt wurde; die Masse schäumt nicht, und bei einiger Vorsicht ist jede Verstopfung leicht zu vermeiden. Man erhitzt bis zum Aufhören der Dampfentwicklung, was in $^1/_2$—1 Minute geschehen ist, und ersetzt dann das Retörtchen durch ein neues.

Man kann so ausserordentlich rasch arbeiten; ich habe 200 *g* picolinsaures Kupfer innerhalb ebenso vieler Retörtchen in drei Tragen destillirt.

Das Destillat wiegt 35% vom angewandten Material; es besteht, wie ich gleich vorausschicken will, der Hauptmasse nach aus fast gleichen Theilen Pyridin und α-Dipyridyl, neben geringen Mengen höher zusammengesetzter Körper, enthält daneben Blausäure in geringer Menge. Das bei der Destillation reichlich entstehende Gas, über Wasser aufgefangen, wurde von Ätzkali fast vollkommen aufgenommen, ist demnach Kohlensäure.

Die Flüssigkeit gibt mit Eisenoxydulsalzen eine intensiv rothe Färbung, auch bei grösster Verdünnung.

Sie wird mit wenig Wasser in eine Retorte gebracht und Anfangs für sich, und wenn die Hauptmenge des Pyridins übergegangen ist (dasselbe enthält beträchtliche Quantitäten von Dipyridyl gelöst), mit Wasserdämpfen destillirt.

Aus der wässerigen Flüssigkeit scheiden sich oft schon im Kühlrohr weisse Krystalle von Dipyridyl aus, ein grosser Theil aber bleibt gelöst, da man beträchtliche Mengen Wasser braucht, um alles Dipyridyl überzutreiben, und dieses nicht gerade sehr schwer löslich ist.

Man hört auf, wenn das Destillat mit Eisenvitriol eine nur mehr sehr schwache oder keine Färbung gibt. In der Retorte bleibt ein nicht unbeträchtlicher Rückstand *(A)*.

Aus dem ersten, hauptsächlich Pyridin enthaltenden Antheile kann man durch wiederholte Destillation und getrenntes Auffangen der späteren Partien noch beträchtliche Mengen eines dipyridylhaltigen, pyridinfreien Destillates erhalten, die man der Hauptmenge zufügt.

Schliesslich bleibt nur mehr wenig Dipyridyl im Pyridin gelöst.

Die vereinigten pyridinfreien Destillate werden mit überschüssiger Salzsäure eingedampft und die concentrirte Flüssigkeit zur völligen Reinigung alkalisch gemacht, nochmals mit Wasserdampf destillirt, das Destillat wieder mit Salzsäure eingedampft und der eingedickten Flüssigkeit nach dem Versetzen mit Kali alles Dipyridyl durch Äther entzogen. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt das Dipyridyl in derben Krystallen zurück, an denen eine Spur eines Öles haftet, das durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol leicht entfernt werden kann. Die Ausbeute beträgt bei sorgfältigem Arbeiten 17% vom picolinsaurem Kupfer.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

I. 0·2433 *g* Substanz gaben 0·1156 *g* Wasser und 0·6843 *g* Kohlensäure.

II. 0·2210 *g* Substanz gaben 0·1073 *g* Wasser und 0·6208 *g* Kohlensäure.

III. 0·1659 *g* Substanz gaben 0·0770 *g* Wasser und 0·4662 *g* Kohlensäure.

IV. 0·1654 *g* Substanz gaben 26·8 cm^3 feuchten Stickstoff bei einem Barometerstande von 744·9 *mm* und einer Temperatur von 17·5°.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{10}H_8N_2$
	I	II	III	IV	
H....	5·29	7·40	5·17	—	5·14
C....	76·71	76·61	76·64	—	76·87
N....	—	—	—	18·37	17·99.

Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer's Luftverdrängungsverfahren im Bleibade bestimmt.

0·0670 *g* Substanz lieferten 10·3 cm^3 feuchte Luft bei einem Barometerstande von 738·1 *mm* und einer Temperatur von 17·6°.

Daraus ergibt sich die Dampfdichte zu ....5·6285
(für $C_{10}H_8N_2$ berechnet ....5·3931)
und das Moleculargewicht zu ....162·5
(für $C_{10}H_8N_2$ berechnet.........................155·7).

Das α-Dipyridyl schmilzt bei 69·5°, ist völlig unzersetzt, destillirbar und kocht bei 272·5°, es hat einen starken aromatischen, angenehmen Geruch und ist ziemlich flüchtig; es ist eine schwache Base; die wässerige Lösung bläut Lakmus kaum; ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, ziemlich schwer in Wasser. Es ist nicht hygroskopisch, die Salze mit Mineralsäuren sind meist leicht löslich, ja zerfliesslich. Sehr viele Metallsalze geben häufig schwerlösliche, zum Theil sehr eigenthümliche Verbindungen, sowohl mit der freien Base, als mit deren Salzen. Ganz besonders charakteristisch für das Dipyridyl ist sein Verhalten gegen Eisenoxydulsalz, auf das ich noch zurückkomme.

Das ferrocyanwasserstoffsaure Salz des Dipyridyls ist sehr schwer löslich; es fällt aus verdünnter, schwach salzsaurer Lösung durch gelbes Blutlaugensalz in rothgelben, unter dem Mikroskop recht charakteristischen Krystallen.

Das pikrinsaure Salz erhielt ich, als ich eine heisse, ziemlich verdünnte Lösung von Dipyridyl in Alkohol mit einer ebenfalls heissen alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzte und erkalten liess, in hübschen, citronengelben, verfilzten Nädelchen; es wurde analysirt.

0·1920 *g* Substanz gaben 0·0512 *g* Wasser und 0·3482 *g* Kohlensäuren.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}N_5O_7$
H....	2·97	2·86
C....	49·46	49·84.

$C_{16}H_{11}N_5O_7 = C_{10}H_8N_2 . C_6H_3N_3O_7$ ist der Ausdruck für ein Salz, bestehend aus 1 Molekül Dipyridyl und 1 Molekül Pikrinsäure. Es hat sich demnach ein basisches Salz gebildet. Ich habe übrigens keinen Überschuss von Pikrinsäure angewendet.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 154·5° bis 155·5°.

Wird eine verdünnte salzsaure Lösung des Dipyridyls mit Platinchlorid versetzt, so fällt das sehr schwer lösliche Chloraplatinat in gelben mikroskopischen Krystallen aus.

Die Doppelverbindung wurde der Analyse unterzogen.

0·2687 *g* Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0928 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8N_2 2(HCl)PtCl_4$
Pt	34·54	34·44

Beim Kochen mit Wasser verändert sie allmählig ihr Aussehen, und es entsteht dieselbe Verbindung, die man direct durch Fällung der freien Base mit Platinchlorid selbst in ausserordentlich verdünnter Lösung erhalten kann.

Goldchlorid fällt aus saurer, auch sehr verdünnter Lösung ein krystallisirendes Doppelsalz, das ich vielfach analysirte, das aber, je nachdem bei der Fällung mehr oder weniger Salzsäure oder Goldchlorid vorhanden war, verschieden hohe Zahlen für das beim Erhitzen zurückbleibende Metall gab.

Die freie Base wird bei noch grösserer Verdünnung gefällt als das Salz.

Auf die verschiedenen Verbindungen, die salzsaures Dipyridyl mit vielen Salzen, wie Quecksilber-, Zinnsalzen etc., gibt, will ich hier nicht näher eingehen, da das Dipyridyl ohnehin ein durch seine sonstigen Eigenschaften sehr gut charakterisirter Körper ist, will aber etwas ausführlicher über die Verbindung sprechen, die das Dipyridyl mit Eisenoxydulsalzen gibt.

Wird eine wässerige Lösung der Base mit Eisensulfatlösung zusammengebracht, so entsteht eine ganz ausserordentlich intensive Rothfärbung, die bei einiger Verdünnung ins Gelbrothe, bei sehr starker ins Fleischfarbene spielt.

1 Theil Dipyridyl wird in 10 Millionen Theilen Wasser durch 1 Theil Eisen noch nachgewiesen. In schwach saurer Lösung tritt die Färbung schwächer, in sehr stark saurer Lösung gar nicht auf.

Einmal gebildet, wird sie durch wenig Säure auch bei sehr langem Stehen kaum verändert, concentrirte Salzsäure wirkt weit rascher, beim Erwärmen in wenigen Minuten entfärbend.

Ein blanker, nicht passiver eiserner Gegenstand wird, mit Dipyridyl in Berührung, nach kurzer Zeit roth gefärbt.

Es handelt sich hier um eine eigenthümliche Verbindung des Dipyridyls mit Eisen, in der letzteres, wenn auch nicht so fest gebunden wie etwa in den Ferrocyanverbindungen, doch durch die gewöhnlichen Reagentien nicht ohne Weiteres nachweisbar ist.

Versetzt man nämlich eine Dipyridyllösung mit nicht überschüssigem Eisenoxydulsalz, ein wenig Salzsäure und dann mit gelbem Blutlaugensalz, so entsteht ein Niederschlag von kleinen, kupferglänzenden Blättchen; mit rothem ein braunvioletter Niederschlag; mit Rhodankalium ein zinnoberrother.

Ätzalkalien zersetzen die rothe Lösung erst nach einiger Zeit, dabei fällt zuerst ein schmutzigrother Niederschlag.

Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen, doch bleibt die darüberstehende Flüssigkeit röthlich gefärbt, ein Zeichen, dass die Reaction unvollständig ist.

Wird die rothe Eisendipyridyllösung mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ein leuchtend rother Niederschlag auch in sehr grosser Verdünnung; je stärker sauer die Lösung war, desto heller fällt derselbe, in sehr stark saurer Lösung fällt er fast eisenfrei und ist dann im Wesentlichen salzsaures Dipyridylplatinchlorid.

Der rothe, Eisen und Platin enthaltende Niederschlag wird beim Stehen mit Salzsäure je nach der Concentration derselben langsam oder rascher heller, sehr schnell beim Kochen mit concentrirter Salzsäure.

Umgekehrt geht das schon beschriebene Chloroplatinat des Dipyridyls beim Übergiessen mit Eisenoxydulsalz in die rothe, eisenhaltige Verbindung über. Versuche, über die Zusammensetzung der Verbindung ins Klare zu kommen, scheiterten, da die Platin- und Eisenzahlen variirten, wie dies nach dem Verhalten zu Säuren kaum anders zu erwarten war.

Die freie Eisenverbindung in reinem Zustande zu gewinnen, gelang nicht wegen ihrer leichten Löslichkeit; das Verhältniss

von Eisen und Dipyridyl in der gelösten Verbindung zu bestimmen, versuchte ich auf verschiedenen Wegen wenigstens annäherungsweise, doch schwankten die Resultate gerade um das am wenigsten Aufschluss gebende Verhältniss von 1 Molekül Dipyridyl auf $1^1/_2$ Atome Eisen nicht unbeträchtlich.

Ebenso wie von Platinchlorid wird Ferrodipyridyllösung auch von Goldchlorid und Quecksilberchlorid roth gefällt; auch diese Niederschläge enthalten beträchtliche Mengen von Eisen.

Wird Dipyridyl mit Kupfersulfat versetzt, so entsteht in nicht zu verdünnter Lösung ein hellblauer Niederschlag.

Mit Kupferacetat gibt die freie Base oder das essigsaure Salz eine dunkelblaue Färbung und nur in grösserer Concentration einen Niederschlag. Wird die blaue Lösung mit Eisenvitriol versetzt, so tritt kaum eine Farbenänderung auf.

Wird dagegen eine durch Ferrosalz roth gefärbte Lösung mit Kupferacetat versetzt, so wird dieselbe bald missfarbig und nach längerem Stehen blaugrün.

Demnach scheint die Verbindung des Dipyridyl mit Kupfer noch stabiler zu sein als die mit Eisen.

Was die Constitution dieses Dipyridyls betrifft, so ist der Bildung aus picolinsaurem Salz nach eine andere als die Orthostellung für die beiden, die Bindung der zwei Pyridinreste vermittelnden Kohlenstoffatome kaum denkbar.

Nichtsdestoweniger habe ich auch einen Oxydationsversuch unternommen, der das Gesagte bestätigt. 3 *g* der Base wurden in 150 *cm*³ Wasser und 2 *g* Schwefelsäure gelöst und Anfangs bei etwa 40°, dann bei langsam bis gegen 90° steigender Temperatur sehr allmählig mit einer dreiprocentigen Lösung von 20 *g* Kaliumpermanganat versetzt, während die Flüssigkeit durch von Zeit zu Zeit hinzugefügte Schwefelsäure nahezu neutral gehalten wurde; hierauf wurde vom Braunstein filtrirt (dieser gut gewaschen), die Filtrate eingeengt, von der Hauptmenge des schwefelsauren Kali durch abwechselndes Eindampfen und Erkaltenlassen getrennt, die auf 30 *cm*³ gebrachte Lösung heiss mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt, nach dem Erkalten und Filtriren wieder bis auf etwa 5 *cm*³ eingedampft, mit ungefähr 40 *cm*³ Alkohol vermischt und so die letzten Spuren Kaliumsulfat entfernt.

Die stark concentrirte Lösung wurde mit Kupferacetat im Überschusse versetzt; sie färbte sich tief dunkelblau und schied nach kurzem Stehen den vollständig charakteristischen Niederschlag von picolinsaurem Kupfer als im heissen Wasser lösliche tiefblaue Krystalle aus, die aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt und vollends durch ihr Verhalten beim Erhitzen erkannt wurden.

Eine Spur derselben, in einem Röhrchen erhitzt, entwickelte Pyridingeruch und lieferte einen Anflug, der mit Eisensulfat sich äusserst intensiv roth färbte. Dieses Verhalten ist unter den Monocarbonsäuren des Pyridins der Picolinsäure allein eigen. (Diejenigen Di- und Tricarbonsäuren, die ich bisher darauf geprüft habe, verhalten sich dann der Picolinsäure ähnlich, wenn sie ein α-Carboxyl enthalten, und von ihr verschieden, wenn dieses fehlt.)

Neben der verhältnissmässig leicht entschlüpfenden Picolinsäure hätte ich Nicotinsäure oder γ-Pyridincarbonsäure, wenn welche bei der Oxydation entstanden wäre, keinesfalls übersehen können. Da ich keine Spur davon auffand, ist der Schluss, dass sich auch keine gebildet habe, wohl berechtigt und führt in völliger Übereinstimmung mit der Bildungsweise zu dem Ergebniss, dass in dem neuen Dipyridyl ein symmetrisches $\alpha\alpha$-Dipyridyl vorliegt.

Mit Jodmethyl verbindet sich dasselbe zu einem Additionsproduct, das 2 Moleküle Jodmethyl an ein Dipyridyl gebunden enthält.

Ich erhielt es in reinem Zustande, indem ich 1 Theil der Base mit 2 Theilen Methylalkohol und 2 Theilen Jodmethyl im Rohre zwei Stunden lang auf 100° erhitzte und nach dem Öffnen und Vertreiben des überschüssigen Jodmethyls aus Methylalkohol umkrystallisirte. Das Product ist ein in Wasser leicht zu einer fast farblosen Flüssigkeit löslicher citronengelber Körper; die Lösung gibt keine Eisenreaction. Der Körper wurde der Analyse unterzogen.

0·3665 *g* Substanz gaben 0·3871 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)(JCH_3)_2$
J	57·07	57·68.

Ich habe eine ganze Anzahl Versuche angestellt, um vom α-Dipyridyl ausgehend zu einem neuen Isonicotin zu gelangen,

Zinn und Salzsäure wirkt auf α-Dipyridyl sehr wenig ein. Zink und Salzsäure wirkte reducirend, da ich aber fand, dass ein Theil der Reductionsproducte mit Wasserdampf nicht flüchtig war und das Zink nicht in bequemer Weise zu entfernen ist, habe ich das (wie ich mich vorher überzeugte) sehr ähnlich wirkende Cadmium als reinen, durch Zink gefällten Schwamm in grossem Überschusse auf eine Lösung von Dipyridyl in concentrirter Salzsäure einwirken lassen, nach erfolgter Lösung verdünnt, das Metall als Sulfid gefällt und nach dem Eindampfen des Filtrates dasselbe alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Im Destillat war Ammoniak, daneben ein intensiv und sehr unangenehm riechendes, in Wasser lösliches, äusserst alkalisches Öl, von dem ich zu wenig erhielt, um es in Substanz rein zu gewinnen, dessen Chlorplatinat ich dagegen in genügender Menge erhielt, um eine Platinbestimmung ausführen zu können; ich fand 34·1% Platin, in Übereinstimmung mit der für ein Hexahydrodipyridyl geforderten Zahl; doch lässt sich daraus leider kein Schluss ziehen, da der Platingehalt verschieden hydrirter Platindoppelsalze sich um nur wenig unterscheidet.

Im Rückstand blieb eine harzige, unangenehm riechende Masse, aus der ich leider auch nichts Einheitliches gewinnen konnte.

Dagegen führten Reductionsversuche mit Natrium und Alkohol, respective Amylalkohol, zwar nicht zu einem Isonicotin, wohl aber zu einem zwölffach hydrirten Dipyridyl oder Dipiperidyl.

Nach einigen Versuchen habe ich in folgender Weise operirt:

Eine Lösung von 10 *g* Dipyridyl in 200 cm^3 kochendem Amylalkohol wurde allmählig auf einen grossen Überschuss (60 *g*) zerschnittenen Natriums fliessen gelassen und der Rest des Natriums durch langsames Zugeben von kochendem Amylalkohol in Lösung gebracht.

Die heisse Flüssigkeit (700 cm^3 circa) wurde in ungefähr 300 cm^3 Wasser gegossen, tüchtig umgerührt und nach einigem Stehen abgehoben. In der wässerigen Flüssigkeit bleibt nur

wenig Base zurück; man schüttelt sie mit noch 100 *cm*³ Amylalkohol aus und fügt die Lösung der Hauptmenge zu.

Die Einwirkung verläuft, trotz des grossen Überschusses an Natrium, unvollständig, muss daher wiederholt werden, da an eine Trennung von kleinen Mengen verschieden stark hydrirter Base nicht zu denken ist. Zu diesem Zwecke wurde die amylalkoholische Lösung mehrmals mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, bis alle Base entzogen war, die wässerige Lösung mit Kali übersättigt und nun die Base in 100 *cm*³ Amylalhohol wieder aufgenommen, über Pottasche getrocknet und abermals mit (diesmal 20 *g*) Natrium behandelt und ebenso ein drittes, viertes, fünftes Mal, in jedesmal concentrirterer Lösung mit 15, 10 und 5 *g* dieses Metalles.

Nach der ersten Einwirkung von Natrium gab das einer Probe entzogene Basengemisch eine intensiv rothe, ins Violette spielende Färbung mit Eisensulfat, nach der zweiten eine rein violette Färbung, nach der dritten eine schön blaue Nuance (offenbar ein partiell hydrirtes Zwischenproduct), die nach der vierten nicht mehr sichtbar war. (Zur Sicherung der Vollständigkeit der Einwirkung nahm ich dann eine fünfte und letzte Behandlung mit Natrium vor.)

Die dabei gewonnene amylalkoholische Lösung der Base (circa 65 *cm*³) wurde mit 25 *cm*³ Wasser geschüttelt, um das Amylat zu zersetzen, und die Base aus der alkoholischen Schicht hierauf mit 15 *cm*³ Salzsäure und 10 *cm*³ Wasser aufgenommen, erwärmt, bis der Geruch nach Amylalkohol verschwunden war, mit Kali übersättigt und mit Wasserdämpfen abgetrieben, bis die Anfangs äusserst stark alkalische Reaction des Destillates verschwunden war. Im Rückstand blieb fast nichts.

Das mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzte Destillat wurde bis zur beginnenden Krystallisation (circa 15 *cm*³) eingedampft, die freie Base durch viel festes Ätzkali als wasserhaltiges Öl abgeschieden, mit geschmolzenem Ätzkali (bei 150°) möglichst getrocknet und destillirt. (Das Destillat muss vor der Einwirkung der feuchten, kohlensäurehaltigen Luft sehr gut geschützt werden.)

Es ging fast Alles von 256—264° über, davon gut vier Fünftel zwischen 258° und 260°.

Die Base enthielt noch immer beträchtlich Wasser und Kohlensäure; die noch mehrmals getrocknete und destillirte (Siedepunkt 259° corr.) Masse wurde schliesslich, um die letzten Spuren Wasser und Kohlensäure zu entziehen, mehr als 14 Tage über frisch geschmolzenem Kali stehen gelassen und dann der Analyse unterzogen.

I. 0·1653 *g* Substanz gaben 0·1748 *g* Wasser und 0·4335 *g* Kohlensäure.

II. 0·14375 *g* Substanz gaben 0·1531 *g* Wasser und 0·3760 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2$
	I	II	
H...	11·78	11·85	11·92
C...	71·52	71·34	71·37.

Das Dipiperidyl ist eine sehr starke Base, die viele Metalle aus ihren Lösungen als Hydroxyde fällt, zieht energisch Kohlensäure an und ist so hydroskopisch, dass es dem käuflichen Ätzkali Wasser entzieht.

Der Siedepunkt liegt, wie schon erwähnt, bei 259° corr.

8 *cg*, einem Kaninchen als salzsaures Salz injicirt, brachten keine Wirkung hervor.

Das Chloroplatinat erhielt ich durch Fällung der in verdünnter überschüssiger Salzsäure gelösten Base mit Platinchlorid in nadel- und tafelförmigen Krystallen.

0·2010 *g* Substanz (lufttrocken) verloren bei 100° 0·0143 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2(HCl)_2PtCl_4+2^1/_2H_2O$
H_2O......	7·11	7·24.

0·1867 *g* bei 100° getrocknete Substanz hinterliessen beim Glühen 0·06275 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2(HCl)_2PtCl_4$
Pt	33·61	33·72.

Als secundäre Base verbindet sich das α-Dipiperidyl mit Schwefelkohlenstoff; die Einwirkung ist äusserst heftig, explosionsartig; das Product ist ein gelber harziger Körper, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Er schmilzt bei 92—93° unter Aufschäumen.

Mit salpetriger Säure gibt das Dipiperidyl, wie nicht anders zu erwarten, eine Nitrosoverbindung. Eine Lösung von 1 *g* Dipiperidyl in der nöthigen Menge Schwefelsäure und 15 cm^3 Wasser wurde mit etwas mehr als 1 *g* Kaliumnitrit und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt; sogleich schied sich ein weisser Niederschlag aus. Nach einigem Stehen wurde mit Äther ausgeschüttelt; dabei ging ein Theil des Niederschlages in Lösung, ein Theil blieb in der wässerigen Flüssigkeit trotz sehr häufigen Ausschüttelns suspendirt, wurde abfiltrirt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und nun in heissem Alkohol gelöst.

Beim Abkühlen schieden sich hübsche Kryställchen aus, die sich nun als zwar nicht sehr leicht, aber doch in Äther löslich erwiesen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 159°. Sie wurden analysirt.

0·1336 *g* Substanz gaben bei einem Barometerstande von 745 *mm* und einer Temperatur von 21° 30·5 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2(NO)_2$
N	25·48	24·83.

Entsprechend den beiden (NH)-Gruppen sind also 2 Nitrosogruppen eingetreten.

Der in Äther aufgenommene Antheil scheint nicht einheitlich zu sein, er schmilzt von 105—135°; öfteres Umkrystallisiren konnte zwar die Grenzen enger stecken, nicht aber einen glatten Schmelzpunkt erzielen. Er sieht dem vorher beschriebenen Dinitrosodipiperidyl ausserordentlich ähnlich (unter der Lupe ist

kein Unterschied zu constatiren); ob er nur verunreinigtes Dinitrosodipiperidyl ist, oder davon wesentlich verschieden, konnte ich bei der geringen Menge, die ich besass und die eine weitere Reinigung unmöglich machte, nicht nachweisen.

Ich will noch einige Worte über ein Nebenproduct sagen, das bei der Darstellung des Dipyridyl sich bildet, und das als nicht flüchtiger Körper beim Abtreiben des Dipyridyls mit Wasserdampf als braune harzige Masse in der Retorte zurückbleibt. Durch Äther wird ein beträchtlicher Theil der Masse gelöst und bleibt als gelbgefärbter, weicher Körper zurück, ausgezeichnet durch eine Reaction, die er mit Eisenoxydulsalzlösung gibt, welche der des Dipyridyls an Intensität noch weit überlegen ist; die Nuance ist etwa die des Kaliumpermanganats.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Säuren, gibt mit Platinchlorid, Silbernitrat unlösliche Niederschläge; da aber ein Beweis für die Einheitlichkeit schwer zu erbringen war, verlieren die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sehr an Werth. Sie stimmen mit den des Dipyridyls nahe überein; der Kohlenstoff erscheint um circa $^1/_2$% höher, der Wasserstoff um $^1/_2$% niedriger, so dass einiger Grund wäre, auf ein Condensationsproduct von mehr als zwei Pyridinkernen zu schliessen, was durch einige Thatsachen, auf die ich noch zu sprechen komme, gestützt wird.

Die ausserordentlich intensive Eisenreaction des Körpers bewirkt, dass das nach Verdunsten des Pyridins zurückbleibende Rohdipyridyl eine noch kräftigere Färbung mit Eisensalzen gibt, als das reine Dipyridyl, so dass ich in meiner vorläufigen Mittheilung über diesen Gegenstand die Vermuthung aussprach, dass das ganz reine Dipyridyl vielleicht keine Färbung gebe. Diese Vermuthung ist unrichtig.

Die Bildung von α-Dipyridyl aus α-pyridincarbonsaurem Kupfer erklärt sich leicht nach der Gleichung:

$$C_5H_4N{-}CO_2{-}Cu{-}CO_2{-}C_5H_4N = 2\,CO_2 + Cu + C_5H_4N{-}C_5H_4N.$$

In der That ist das bei der Reaction entstehende, über Wasser aufgefangene Gas fast reine Kohlensäure.

Daneben entsteht Cyan und Cyanwasserstoff in kleiner Menge und in der Retorte bleibt neben Kupfer eine kohlige Masse zurück.

Alle Gleichungen, die die reichliche Bildung von Pyridin erklären wollen, haben das gemeinsam, dass der dazu nöthige Wasserstoff einem Theile der vorhanden gedachten Pyridinreste entzogen werden muss; demnach wäre die grösste theoretisch mögliche Menge von Pyridin durch die Gleichung gegeben:

$$5(C_5H_4NCO_2)_2Cu = 10CO_2 + Cu_2 + 8(C_5H_5N) + 8C + C_2N_2,$$
$$\text{respective } 10C + N_2.$$

Diese Annahme wird durch folgende Beobachtung ziemlich plausibel, die ich hier kurz erwähnen will.

Als ich einst Monobrompyridin über auf etwa 350—400° erwärmtes moleculares Kupfer destillirte (zu dem Zweck, um so zu einem Dipyridyl zu gelangen), erhielt ich glatt reines Pyridin als Destillat, und zwar entsprach die Menge genau der Gleichung $5(C_5H_4NBr) + 5Me = 5MeBr + 4(C_5H_5N) + 5C + N$, in welcher der Wasserstoff der zerstörten Pyridinreste vollständig zum Aufbau von Pyridin verwendet wird.

Die Bildung von Condensationsproducten, wie etwa eines Tetrapyridyls, wäre dann eine Reaction, die in der Mitte liegt zwischen dem glatten Zusammentreten zweier Pyridinreste zu Dipyridyl, und der totalen Wasserstoffabgabe eines Theiles der Reste zu Gunsten eines anderen Theiles.

So drückt zum Beispiel die Gleichung

$$6(C_5H_4N-) = 2C_5H_5N + C_{20}H_{14}N_2 \text{ (Tetrapyridyl)}$$

eine Wasserstoffentziehung aus, die ein Theil der Reste erleidet, die aber nicht bis zur totalen Zerstörung derselben geht.

Über das Verhalten der Isomeren der Picolinsäure beim Erhitzen in Form von Salzen (und speciell von Kupfersalzen) hoffe ich baldigst Mittheilungen machen zu können.

Eine neue Reaction auf Eiweisskörper

von

C. Reichl.

Bei der Nachweisung organischer Verbindungen ist man häufig bestrebt, farbige Erscheinungen hervorzurufen, welche theils ganze Gruppen von Verbindungen, theils einzelne chemische Individuen anzeigen, da die Farbenreactionen im Vergleiche zu Fällungen durch grössere Empfindlichkeit ausgezeichnet sind. Auch bei der Erkennung von Eiweisskörpern macht sich dieses Streben geltend.

Obwohl eine ziemlich grosse Anzahl von Reactionen auf Eiweisskörper bekannt ist, erscheint es doch nicht ohne Belang, dieselben zu vermehren, weil dadurch die Sicherheit in der Nachweisung dieser Körper erhöht wird. Von besonderer Wichtigkeit wäre es, Specialreactionen für einzelne Eiweisskörper aufzufinden.

Im Nachfolgenden theile ich eine neue Reaction mit, welche bloss geeignet erscheint, Eiweisskörper im Allgemeinen anzuzeigen. Zur Ausführung derselben werden mässig concentrirte Schwefelsäure (1 Theil Säure, 1 Theil Wasser), eine verdünnte alkoholische Lösung von Benzaldehyd und eine wässerige Lösung von Ferrisulfat benöthigt. Setzt man zu einem Eiweisskörper zwei bis drei Tropfen der alkoholischen Lösung von Benzaldehyd, ziemlich viel Schwefelsäure der angegebenen Stärke und einen Tropfen Ferrisulfatlösung, so tritt entweder nach einigem Stehen eine dunkelblaue Färbung ein, oder sofort, wenn erwärmt wird.

Ist der Eiweisskörper im festen Zustande vorhanden, so färbt er sich blau und erst nach einiger Zeit theilt sich die

Färbung der Flüssigkeit mit. Wenn hingegen bei Ausführung der Reaction eine Auflösung des Eiweisskörpers durch die Schwefelsäure erfolgt, so erhält man eine blaue Lösung als Reactionserscheinung.

Die Schwefelsäure soll bei dieser Eiweissreaction nicht zu concentrirt genommen werden, da sonst — namentlich wenn Eiweisslösungen geprüft werden sollen — eine Zersetzung der Proteïnkörper eintreten kann, welche das Gelingen der Reaction beeinträchtigt.

Die Eiweisskörper geben, mit Schwefelsäure und Benzaldehyd allein erhitzt, ebenfalls eine blaue Färbung. Dieselbe ist jedoch nur eine sehr schwache und wird erst auf Zusatz von Ferrisulfat stärker. Das Ferrisalz hat sonach die Aufgabe, das durch die Einwirkung von Schwefelsäure und Benzaldehyd erzielte Condensationsproduct dunkler zu färben.

Die neue Reaction lässt sich auch in der Weise ausführen, dass man an Stelle der Schwefelsäure concentrirte Salzsäure und anstatt Ferrisulfat ein anderes lösliches Ferrisalz in Verwendung bringt, z. B. Eisenchlorid. Die dabei eintretende blaue Färbung ist nicht identisch mit derjenigen, welche bei alleiniger Einwirkung von Salzsäure auf Eiweisskörper erzielt wird.

Der blaue Körper, welcher bei der neuen Reaction auf Eiweisskörper entsteht, ist im Wasser und in Säuren löslich. Beim Versetzen mit Alkalibasen wird er zersetzt, wobei sich ein brauner Niederschlag ausscheidet. Wird derselbe abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in Säuren gelöst, so tritt wieder der ursprüngliche blaue Körper auf.

Dieses Verhalten gleicht einigermassen Veränderungen des Berlinerblaus, so dass man meinen könnte, es sei dasselbe bei der neuen Reaction durch blausäurehaltigen Benzaldehyd entstanden. Diesem Einwand kann aber durch die Bemerkung begegnet werden, dass der bei den Eiweissreactionen benützte Benzaldehyd blausäurefrei war und Blausäure, auf Eiweiss in Gegenwart von Schwefelsäure und Ferrisulfat einwirkend, nicht die geschilderte Eiweissreaction gibt.

Die neue Reaction wurde mit allen mir zu Gebote stehenden Proteïnkörpern erzielt. Sie zeigte sich in schöner Weise bei Ei- und Blutalbumin, bei Caseïn und Blutfibrin, weniger hübsch

bei Kleber, Pflanzenfibrin und Legumin. Auch in Pflanzengeweben, welche Eiweisskörper enthalten, tritt sie auf. Sie ist ferner thierischen Oberhautgebilden eigenthümlich und lässt sich sehr schön mit Schafwolle hervorrufen.

Die bei der Einwirkung von Benzaldehyd, Schwefelsäure und Ferrisulfat auf Eiweisskörper erzielte blaue Färbung ist wahrscheinlich, wie dies auch bei anderen Eiweissreactionen der Fall ist, einem Spaltungsproduct der Eiweisskörper zuzuschreiben. Mein Streben, dasselbe ausfindig zu machen, war nicht von Erfolg gekrönt, denn weder Leucin, Tyrosin noch andere bekanntere Zersetzungsproducte der Eiweisskörper geben diese Reaction. Auch mit Glycocoll, Glycerin, Asparagin, organischen Säuren, Fetten, Kohlenhydraten, Phenol, Resorcin, Naphtol, Pepsin, Pepton und Leim tritt sie nicht ein.

Durch Arbeiten Baeyer's und anderer Forscher wurde dargethan, dass Phenole mit Aldehyden farbige Condensationsproducte geben. Da phenolartige Körper als Spaltungsproducte der Eiweisskörper auftreten, so liegt die Möglichkeit vor, dass von einem derartigen Zersetzungsproducte der Proteïnsubstanzen die geschilderte Reaction herrührt. Auch von aminartigen Spaltungsproducten der Eiweisskörper könnte dieselbe veranlasst werden, denn es sind farbige Condensationsproducte zwischen Aldehyden und aromatischen Aminen bekannt, z. B. das Bittermandelölgrün.

Was die Empfindlichkeit der neuen Reaction betrifft, so kann sich dieselbe mit der Xanthoproteïnsäure- und Millon'schen Reaction nicht messen, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht. Einprocentige Lösungen von Eialbumin werden durch Benzaldehyd und Schwefelsäure in Anwesenheit von Ferrisulfat intensiv blau gefärbt; enthält die Probe nur $^1/_{16}$ % Eiweiss in Lösung, so ist die Reaction noch wahrnehmbar, bei $^1/_{32}$ % Eiweissgehalt hingegen nicht mehr.

Die neue Reaction scheint zur mikroskopischen Nachweisung von Eiweisskörpern geeignet zu sein, wie aus Versuchen, die mein College Herr Professor Dr. C. Mikosch ausgeführt hat, hervorgeht. Es zeigte sich dabei, dass die in Pflanzengeweben vorkommenden Eiweisskörper bei der Behandlung mit Benzaldehyd, Schwefelsäure und Ferrisulfat intensiv blau werden.

Ausser der Einwirkung des Benzaldehyds auf Eiweisskörper suchte ich noch das Verhalten anderer Aldehyde gegen Proteïnsubstanzen zu studiren. Vorläufig ist es mir bloss gelungen, mit Salicylaldehyd und Eiweisskörpern ein schönes farbiges Condensationsproduct zu erzielen.

Dasselbe resultirt, wenn man Eiweiss mit einigen Tropfen einer wässerigen Lösung von Salicylaldehyd, hierauf mit halbconcentrirter Schwefelsäure und etwas Eisenvitriollösung vermischt und erwärmt. Nach kurzer Zeit erscheint die Anfangs farblose Flüssigkeit tiefblau gefärbt.

Unter denselben Verhältnissen vermag auch Salicin mit Eiweisskörpern ein blaues Condensationsproduct zu geben.

Da Aldehyde bei der Bildung von aminartigen Farbstoffen durch ihre Chloride ersetzt werden können, wie dies die Entstehung von Bittermandelölgrün beweist, so trachtete ich, bei der neuen Eiweissreaction für Benzaldehyd Benzoylchlorid und Benzotrichlorid anzuwenden. Die dabei sich bildenden farbigen Condensationsproducte resultiren in folgender Weise:

Man setzt zu Eiweiss einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von Benzoylchlorid, dann halbconcentrirte Schwefelsäure und einen Tropfen Eisenvitriollösung und erwärmt. Die Flüssigkeit wird alsbald blau, jedoch ist die Färbung nicht so intensiv wie bei der Reaction mit Benzaldehyd. Benzotrichlorid reagirt mit Eiweisskörpern in ähnlicher Weise wie das Benzoylchlorid.

Nimmt man bei den unmittelbar vorangehenden Reactionen statt einer Eisenvitriollösung Ferrisulfat, so kommt kein blaues, sondern ein braungelbes Reactionsproduct zu Stande.

Von den besprochenen Einwirkungen auf Eiweisskörper kann ich bloss diejenige, bei welcher Benzaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure und Ferrisulfat in Anwendung gebracht wird, als Reaction auf Eiweisskörper empfehlen.

Was die chemische Natur der neuen Reaction betrifft, so werde ich es mir angelegen sein lassen, dieselbe zu ermitteln.

Wien, chemisches Laboratorium der Staatsoberrealschule im II. Bezirke.

Zur Kenntniss einiger nicht trocknenden Öle

von

K. Hazura und **A. Grüssner.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

In einer Abhandlung „Zur Kenntnis des Olivenöles" betitelt theilten wir mit, dass wir der Ansicht sind, dass in den meisten nicht trocknenden Ölen ausser Ölsäure noch andere ungesättigte Säuren enthalten sind. Wir haben nun die Untersuchungen der ungesättigten Fettsäuren des Erdnussöles beendigt und gestatten uns, in dieser Abhandlung über die Resultate unserer Untersuchungen zu berichten.

1. Erdnussöl.

Das Erdnussöl wurde auf Grund der Untersuchungen von Schröder[1], Gössmann und Scheven[2] bis vor Kurzem als ein Gemenge der Glyceride der Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ und Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ betrachtet.

Dagegen ist es Schön[3] nicht gelungen, Hypogäsäure im Erdnussöle aufzufinden und er behauptet, dass das Erdnussöl nur aus Arachin und Oleïn bestehe.

Dass diese letztere Ansicht irrig sein müsse, geht aber daraus hervor, dass Schön die Jodzahl des von ihm untersuchten Öles mit 98·7 angibt. Da nun reines Oleïn 86 Perc. Jod addirt und das Arachin überdies die Jodzahl noch bedeutend herab-

---

[1] Liebig's Annalen 143. S. 22.

[2] Liebig's Annalen 94. S. 230.

[3] Liebig's Annalen S. 244. 253.

drücken muss, so erscheint es zweifellos, dass noch eine andere Säure mit grösserem Jodadditionsvermögen vorhanden ist, welche von uns, wie unten gezeigt werden soll, als Linolsäure erkannt wurde. Es geht daraus hervor, dass die Ölsäure Schön's Linolsäure enthielt. Dass die von ihm aus Erdnussöl dargestellte flüssige Fettsäure, so wie ihre Salze und Ester die Zusammensetzung der Ölsäure und ihrer Derivate zeigte (worauf Schön eben seine Ansicht, dass er es mit reiner Ölsäure zu thun habe, gründet), findet seine Erklärung darin, dass eine Mischung von Linolsäure und Hypogäsäure annähernd die Zusammensetzung der Ölsäure zeigen kann.

Wir erlauben uns an dieser Stelle die Bemerkung zu machen, dass Schön in dieser Hinsicht nicht zu den von ihm gezogenen und irrthümlichen Schlüssen gelangt wäre, wenn er jene Methode zur Untersuchung der flüssigen Fettsäuren des Erdnussöls angewendet hätte, welche der Eine von uns (etwa ein Jahr vor der Mittheilung Schön's) angegeben hat.

Der Nachweis von Hypogäsäure ist uns zwar nicht mit voller Sicherheit gelungen, allein ihr Vorhandensein, wenn auch nur in geringer Menge, erscheint durch unsere Untersuchung höchst wahrscheinlich gemacht. Insbesonders nachdem Gössmann und Scheven diese bei 35° C. schmelzende Säure isolirt, genau beschrieben, in Gaïdinsäure $C_{16}H_{30}O_2$, Dibrompalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_2Br_2$ und Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_2(OH)_2$ umgewandelt haben, glauben wir an deren Vorkommen im Erdnussöl nicht zweifeln zu dürfen und sehen uns zur Annahme gedrängt, dass die Erdnussöle verschiedene Zusammensetzung haben und grosse Schwankungen in ihrem Gehalte an Hypogäsäure aufweisen. Es ist auch leicht möglich, dass sich geringe Mengen von Hypogäsaure, neben grösseren Ölsäuremengen, nach dem Verfahren von Gössmann und Scheven nicht isoliren lassen.

Um nun die Zusammensetzung der ungesättigten Fettsäuren des Erdnussöles festzustellen, haben wir dieselben in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt und die Zusammensetzung der erhaltenen Oxydationsproducte erforscht. Die Untersuchungen wurden mit zwei verschiedenen Sorten von Erdnussölen durchgeführt. Das eine stammte aus dem Wiener Handel, das andere aus der Fabrik von L. Justus, in Fünfkirchen in

Ungarn. Da aber bei beiden übereinstimmende Resultate erhalten wurden, so wollen wir nur über die Untersuchung des aus Ungarn stammenden Erdnussöles berichten, welches die Jodzahl 96·3 hatte.

Das Erdnussöl wurde mit verdüntem alkoholischen Kali verseift, die Kaliseife in viel kaltes Wasser eingetragen, mit Essigsäure neutralisirt und die Lösung mit Bleizucker gefällt. Das erhaltene Bleisalz wurde, nachdem es durch Abpressen von der anhängenden Flüssigkeit befreit worden war, zuerst mit kaltem und dann mit warmem Äther extrahirt. Aus den so erhaltenen ätherischen Auszügen wurden mit verdünnter Schwefelsäure die ungesättigten Fettsäuren abgeschieden. Die aus dem durch kalten Äther bewirkten Auszüge erhaltenen Säuren wollen wir *A*, die aus dem durch warmen Äther bewirkten Auszüge erhaltenen Säuren wollen wir *B* nennen.

Oxydation der Säuren *A*.

60 *g* dieser Säuren wurden in der üblichen Weise oxydirt. Die aus dem Filtrate vom Manganniederschlag durch verdünnte Schwefelsäure gefällten Oxydationsproducte wurden abfiltrirt und, nachdem sie lufttrocken geworden waren, mit Äther extrahirt. Den in Äther unlöslichen Antheil wollen wir A_I, den löslichen A_{II} nennen.

Untersuchung von A_I. Das 45 *g* wiegende Product A_I wurde mit Wasser so lange ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging. Die aus den wässerigen Auskochungen herausfallenden Krystallisationen zeigten unter dem Mikroskope die charakteristischen Formen der Sativinsäure und wogen zusammen 7 *g*. Sie wurden vereinigt aus Alkohol umkrystallisirt und gaben nach dem Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2104 *g* Substanz gaben 0·4791 *g* Kohlensäure und 0·1963 *g* Wasser.

In 100 Theilen

		Berechnet für $C_{18}H_{32}O_2\ (OH)_4$
C	62·10	62·07
H	10·36	10·34

Die Säurezahl wurde zu 161·5 gefunden und daraus das Molekulargewicht zu 346·7 berechnet.

Der in Wasser unlösliche Antheil von A_I wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Unter dem Mikroskope zeigte die erhaltene Krystallisation die rhombischen Krystalle der Dioxystearinsäure und gab bei der Analyse die Säurezahl 176·9, aus welcher das Molekulargewicht von 315 berechnet wurde. Bei der Elementaranalyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten.

0·2197 *g* Substanz gaben 0·5485 *g* Kohlensäure und 0·2257 *g* Wasser.

In 100 Theilen

		Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$
O	68·07	68·35
H	11·42	11·39

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass A_I aus einem Gemenge von Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ und Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ besteht.

Oxydation der Säuren *B*.

70 *g* der Säuren *B* wurden in der üblichen Weise oxydirt. Das aus dem Filtrat vom Maganniederschlage mit verdünnter Schwefelsäure gefällte Säuregemisch wurde in 45 *g* eines in Äther unlöslichen Antheiles B_I und 14 *g* eines in Äther löslichen Antheiles B_{II} getrennt.

Die Untersuchung von B_I ergab dasselbe Resultat wie jene von A_I, wir wollen daher auf den Bericht derselben verzichten.

Untersuchung von A_{II} und B_{II}. Die in Äther löslichen Antheile der Oxydationsproducte von *A* und *B* wurden vereinigt und zusammen aus Alkohol umkrystallisirt. Die ersten zwei Krystallisationen wurden mit kaltem Äther gewaschen, um sie von anhängenden öligen Beimengungen zu befreien und dann nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen dann, nach-

dem sie lufttrocken geworden waren, bei 122—124° C. und zeigten unter dem Mikroskope undeutlich ausgebildete warzenförmige Krystalle. In Alkohol und Äther war dieses Oxydationsproduct viel leichter löslich als die Dioxystearinsäure, und wir glauben, dass es der Hauptmenge nach die der Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ entsprechende Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_2(OH)_2$ enthält. Denn die Dioxypalmitinsäure, welche aus dem Hypogäsäuredibromid und feuchtem Silberoxyd erhalten wurde[1], ist in Alkohol und Äther ziemlich leicht löslich und schmilzt bei 116° C. Da aber die bei der Oxydation der Erdnussölsäure entstehende Dioxystearinsäure auch in Äther etwas löslich ist, so mussten wir darauf gefasst sein, dass sie in den Oxydationsproducten A_{II} und B_{II} enthalten sei.

Wir erhielten auch thatsächlich bei der Analyse des bei 122—124° C. schmelzenden Oxydationsproductes Zahlen, welche in der Mitte zwischen den Zahlen der Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure liegen.

Demnach können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Oxydationsproducte A_{II} und B_{II} aus Dioxypalmitinsäure und Dioxystearinsäure bestehen. Die Isolirung der Dioxypalmitinsäure ist uns leider nicht gelungen.

Um einen weiteren Beweis für das Vorhandensein von Hypogäsäure im Erdnussöl zu erbringen, haben wir versucht die Säure aus den Erdnussölen, welche wir unserer Untersuchung zu Grunde gelegt hatten, darzustellen. Wir gingen genau nach der von Gössmann und Scheven angegebenen Methode vor und erhielten eine Säure vom Schmelzpunkt 45° C., welche wohl der Hauptmenge nach Hypogäsäure enthielt; die Menge derselben war jedoch gering im Verhältniss zu dem in Arbeit genommenen Erdnussöl. Es scheint, dass es nur dann gelingt, nach dieser Methode die Hypogäsäure zu isoliren, wenn man eine Sorte Erdnussöl hat, in welcher die Hypogäsäure in grosser Menge vorhanden ist. Aus Erdnussölen, welche Hypogäsäure in geringerer Menge enthalten, lässt sie sich schwerer isoliren, da ihre Trennung von Arachinsäure und Ölsäure mit grossen Verlusten verbunden ist.

---

[1] Liebig's Annalen 143, S. 36.

Zusammenfassung der Resultate.

Wenn wir die bei der Untersuchung des Erdnussöles erhaltenen Resultate überblicken, so ergibt sich Folgendes:

1. Bei der Oxydation alkalischer Lösungen der ungesättigten Fettsäuren des Erdnussöles entstehen

Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$

Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ und wahrscheinlich auch Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{30}O_2(OH)_2$.

2. Demnach bestehen die ungesättigten Fettsäuren des Erdnussöles aus

Linolsäure $C_{18}H_{32}O_2$

Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ und wahrscheinlich aus

Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$.

3. Erdnussöle verschiedener Abstammung enthalten auch verschiedene Mengen von Hypogäsäure, so dass es manchmal schwierig wird, die Hypogäsäure zu isoliren.

Mandelöl und Sesamöl.

Da das Mandelöl die Jodzahl 100, das Sesamöl eine Jodzahl von 108 hat, so können die flüssigen Fettsäuren dieser beiden Öle nicht aus Ölsäure allein bestehen, sondern sie müssen noch eine oder mehrere ungesättigte Fettsäuren enthalten, deren Jodzahl höher ist, als jene der Ölsäure. Um zu entscheiden, welche Säure noch in diesen beiden Ölen enthalten ist, haben wir aus beiden Ölen die flüssigen Fettsäuren dargestellt und in üblicher Weise mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die erhaltenen Oxydationsproducte wurden in derselben Weise untersucht, wie dies in der Abhandlung „Zur Kenntnis des Olivenöls" beschrieben ist und wir haben gefunden, dass sie aus

Sativinsäure $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ und

Dioxystearinsäure $C_{18}H_{34}O_2(OH)_2$ bestehen.

Daraus folgt, dass Mandelöl und Sesamöl neben dem Glycerid der Ölsäure $C_{18}H_{34}O_2$ noch das Glycerid der Linolsäure $C_{[illegible]}H_{[illegible]}O_{[illegible]}$ enthalten. Die Menge der Linolsäure ist in beiden Ölen [illegible] edeutende, denn wir erhielten bei der Oxydation

von 30 *g* der Mandelölsäure 3·8 *g* Sativinsäure und 18 *g* Dioxystearinsäure. Aus 30 *g* Sesamölsäure erhielten wir 7 *g* Sativinsäure und 12 *g* Dioxystearinsäure.

Das Vorkommen von Linolsäure im Mandelöl erklärt auch den Umstand, dass Saytzeff bei der Oxydation der Mandelölsäure [1] ein Oxydationsproduct erhielt, welches, der Analyse unterworfen, Zahlenresultate gab, die schlecht mit den für Dioxystearinsäure berechneten Zahlen übereinstimmten. Erst nachdem er das Oxydationsproduct mit heissem Wasser gewaschen, und dadurch die Sativinsäure entfernt hatte, bekam er besser stimmende Zahlen.

Aus den von uns erhaltenen Resultaten folgt auch, dass die Annahme unrichtig sei, dass man aus dem Mandelöl die reinste Ölsäure darstellen kann. Diese Annahme war es auch, welche Saytzeff veranlasste, bei seinen Untersuchungen über Ölsäure vom Mandelöl auszugehen.

Da bis nun in allen bisher untersuchten nicht trocknenden Ölen neben Ölsäuren immer Linolsäure gefunden wurde, so werden weitere Untersuchungen abzuwarten sein, um zu entscheiden, aus welchen Ölen und Fetten man reine, von Linolsäure freie Ölsäure darstellen kann.

Das Mandelöl, welches wir unseren Untersuchungen zu Grunde legten, wurde in der k. k. Hofapotheke zu Wien durch kaltes Pressen süsser Mandeln bereitet und wir verdanken dasselbe der Güte des Herrn Kremel. Das Sesamöl, welches wir untersuchten, verdanken wir Herrn Dr. Benedikt und erhielten die Versicherung, dass es unverfälscht sei.

Olivenöl.

In der am 21. Juli 1888 der kais. Akademie vorgelegten Abhandlung haben wir unseren Ausführungen die in der Literatur vorgefundenen Angaben zu Grunde gelegt, dass das Olivenöl 28 Proc. Arachin und Stearin enthalte. Da wir aber bei der Oxydation der flüssigen Fettsäuren eines Olivenöles, welches die

---

[1] Journal f. pr. Ch. 33. S. 300.

Jodzahl 83 hatte, ein Oxydationsproduct erhielten, welches nur 6 Perc. Sativinsäure neben 94 Perc. Dioxystearinsäure enthielt, so stiegen uns Zweifel auf, ob denn die Menge der Glyceride der gesättigten Fettsäuren wirklich eine so bedeutende sei. Wir haben daher nach der Methode von Oudemans die Zusammensetzung der Fettsäuren unseres Olivenöls bestimmt und als Mittel mehrer übereinstimmender Analysen gefunden, dass 100 Theile dieses Olivenöls 13 Theile von Glyceriden gesättigter Fettsäuren und 87 Theile an Glyceriden ungesättigter Fettsäuren enthalten.

Über die Amide der Kohlensäure

(II. Mittheilung)

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Graz.

Im vorigen Jahre habe ich auf die Zusammengehörigkeit einiger Körper hingewiesen,[1] welche als „Amide der Kohlensäure“ bezeichnet werden können, weil sie direct oder indirect aus Kohlendioxyd und Ammoniak unter Wasseraustritt entstehen, beim Erhitzen aber leicht Wasser aufnehmen und glatt in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen.

Die Amide der Kohlensäure sind noch durch andere gemeinsame Reactionen, welche in dem Verhalten beim Erhitzen mit Ätzkali oder Kalk und im Verhalten beim Erhitzen für sich allein bestehen, ausgezeichnet.[2] Diese Reactionen waren bisher nur bei dem einen oder anderen dieser Körper bekannt, für viele mussten sie erst gefunden werden; nachdem dies geschehen, war es möglich, dieselben in einer zusammenfassenden Darstellung, wie sie die vorliegende Arbeit bringt, zu behandeln.

Im Folgenden sollen zuerst die benützten Methoden allgemein besprochen, dann Einzelnheiten über die Versuche angeführt werden.

[1] Monatshefte für Chemie, IX, 378 oder Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch., XCVII. Bd., II b, April 1888.

[2] Vergl. meine vorläufige Mittheilung im Anzeiger der k. Akad. d. Wissensch., 1888, S. 167.

A. Allgemeiner Theil.

I. Einwirkung von Kaliumhydroxyd und Ätzkalk auf die Amide der Kohlensäure.

1. Schmelzen mit Ätzkali. Schmilzt man Kaliumhydroxyd[1] in einem Silberschälchen, ohne dass Rothgluth erreicht wird und trägt in kleinen Antheilen ein Amid der Kohlensäure ein, so findet unter meist lebhaftem Verzischen Bildung von cyansaurem Kalium statt. Zum Nachweise desselben benützte ich folgende Reactionen:

1. Die wässerige Lösung der Schmelze gibt auf Zusatz von Silbernitrat bei vorsichtigem Neutralisiren mit sehr schwacher Salpetersäure einen weissen Niederschlag, der in Ammoniak leicht löslich ist. Verdünnte Salpetersäure löst ihn unter Zersetzung, die beim Erwärmen vollständig wird, ebenfalls, es entweicht Kohlensäure und auch bei sehr vorsichtigem Zufügen von verdünntem Ammon lässt sich nun nichts mehr fällen. Zusatz von Lauge zur salpetersauren Lösung verursacht Ammoniakentwicklung. Dass auch die Schmelze selbst durch Behandlung mit Wasser, Säure und Lauge in dieser Art geprüft werden konnte, ist selbstverständlich.

2. Setzt man zur Schmelze wasserfreies Chlorcalcium und erhöht die Temperatur zum Glühen, so findet Gasentwicklung statt und das Product gibt nun die Cyanamidreactionen.[2]

Ich glaube, dass man auf diese Art Cyansäure ebenso sicher nachweisen kann, wie durch die Überführung in Harnstoff; ausserdem gestatten aber diese Methoden eine annähernde Bestimmung der Ausbeute.

Sollte das cyansaure Silber analysenrein dargestellt werden, so fällte man aus der wässerigen Lösung der Schmelze meist zuerst die Kohlensäure mit Baryumnitrat, schied aus dem Filtrate das Silbercyanat mittelst salpetersaurem Silber und Salpetersäure ab, löste es nach dem Auswaschen nochmals in Ammoniak und

---

[1] Es wurde „Kal. hydr. alk. dep.“ benützt.

[2] Die Umsetzung erfolgt nach dem Schema $2KNCO+CaCl_2=2KCl+CaN.Cy+CO_2$. Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 16, 206.

fällte mit sehr verdünnter Salpetersäure, die immer nur zugesetzt wurde, bis ganz schwach saure Reaction eintrat.

In Form von Cyankalium enthält die Schmelze Cyan nicht oder nur in Spuren, wie wiederholte Versuche, Berlinerblau zu erhalten, gezeigt haben.

2. Behandlung mit alkoholischer Kalilauge bei 100°. Die Untersuchungen von Haller und Arth (s. u.), welche ergeben hatten, dass bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Harnstoffe und Urethane ebenfalls Kaliumcyanat gebildet wird, boten Veranlassung, auch andere Amide der Kohlensäure auf ihr Verhalten beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und Weingeist zu prüfen.

Nachdem ich mich durch Vorversuche überzeugt hatte, dass cyansaures Kalium bei mehrstündigem Erhitzen mit gewöhnlicher, d. h. wasserhältiger alkoholischer Kalilauge merklich unter Ammoniakbildung zersetzt wird, habe ich jene Versuche, bei denen die Ausbeute bestimmt werden sollte, in der Regel mit möglichst wasserfreien Materialien ausgeführt und zu diesem Zwecke folgendermassen operirt: In das sorgfältig getrocknete Einschmelzrohr kam die ebenfalls getrocknete gewogene Substanz (0·3—1·5 *g*), dann etwas absoluter Alkohol (10—20 cm^3), endlich rasch ein Stängelchen (1—3 *g*) eben bei Rothgluth geschmolzenes und im Exsiccator erkalten gelassenes Ätzkali.[1] Nach dem Zuschmelzen wurde das Rohr allmählig auf circa 100° C. erhitzt, dabei anfangs öfter geschüttelt und endlich auf dieser Temperatur 12 Stunden oder länger erhalten. (So angestellte Versuche sind als mit „absolut alkoholischer Kalilauge" ausgeführt bezeichnet.) Nach der angegebenen Zeit hatte sich Kaliumcyanat in oft centimeterlangen Nadeln abgeschieden, wenn die Einwirkung im gewünschten Sinne verlaufen war.

Zum sicheren Nachweis der Cyansäure wurde das Kaliumcyanat, wie oben angegeben, in das Silbersalz übergeführt und dieses entweder auch durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure gereinigt, oder, was mir oft zweckmässiger schien,

---

[1] Diese Vorsichtsmassregeln haben übrigens nur relativen Werth, weil bei mehreren Versuchen Wasser chemisch frei wurde (z. B. aus Dicyandiamidinsulfat und Kaliumhydroxyd).

in zwei Fractionen gefällt, und die zweite (Haupt-) Fraction analysirt. Es soll damit nicht gesagt sein, dass das zuerst erhaltene (unten als „roh" bezeichnete) Silbercyanat noch besonders unrein war, immerhin betrug aber sein Silbergehalt um $1-1^{1}/_{2}\%$ weniger als die Rechnung verlangte.

Die Versuche haben gelehrt, dass alle Amide der Kohlensäure, welche zwei oder weniger Kohlenstoffatome enthalten, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge reichlich Cyanat bilden. Ausgenommen ist die Cyamidokohlensäure.

3. Glühen mit Calciumoxyd. Die Anregung zur Untersuchung über das Verhalten der Amide der Kohlensäure beim Glühen mit Kalk gab folgende Überlegung: Die cyansauren Salze der Erdalkalimetalle gehen nach Drechsel's Untersuchungen beim Glühen in Cyamide über.[1] Wenn nun die Kohlensäureamide beim Erhitzen mit Kali Cyanat bildeten, so mussten sie dementsprechend beim Glühen mit Kalk Cyamid liefern.

In dem Ergebniss der einen Versuchsreihe lag eine Controle für die andere.

Die Cyamidbildung ist also keine von der Cyanatreaction grundsätzlich verschiedene Reaction, wohl aber ist sie eine bequemere Form derselben, denn man kann Cyanamid mit Hilfe seines charakteristischen Verhaltens zu Silbersalzen u. s. w. leichter in geringer Menge sicher nachweisen als Cyansäure.

Zu den Versuchen benützte ich aus unten angeführtem Grunde möglichst wasserfreies Calciumoxyd. Dasselbe wurde im gepulverten Zustande mehrere Stunden in Koksfeuer geglüht und dann in sehr sorgfältig verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Eine gewogene Menge dieses gebrannten Kalkes verlor beim mehrmaligen neuerlichen Glühen am Gebläse nur $0\cdot4\%$ an Gewicht.

Mit solchem Kalk wurde der zu untersuchende Körper in einem Reibschälchen in dem beiläufigen Verhältnisse von 1 Substanz auf 4 Calciumoxyd innig gemischt, das Gemenge in ein Proberöhrchen gebracht (bei quantitativem Arbeiten natürlich nachgespült) und nun über dem Bunsenbrenner einige Minuten einer

[1] $Ca(NCO)_2 = CO_2 + CaCN_2$; Drechsel l. c.

Temperatur ausgesetzt, bei der gewöhnliches Glas eben weich wird. Dabei entwickeln die Amide der Kohlensäure selbstverständlich Ammoniak, meist entsteht eine kleine Menge weissen Sublimates,[1] von einer Verkohlung oder Braunfärbung ist nichts zu bemerken. Zieht man das Product mit kaltem Wasser aus und setzt ammoniakalische Silberlösung zu, so entsteht der bekannte gelbe Niederschlag von Silbercyamid, der noch nöthigenfalls durch Auflösen in Salpetersäure und Fällung mit Ammoniak gereinigt werden kann. Zur sicheren Identificirung habe ich öfters den Silbergehalt bestimmt, auch Cyanamid selbst daraus dargestellt oder endlich wenigstens das Verhalten beim Erhitzen beobachtet, welches bekanntlich sehr charakteristisch ist.

Die eben beschriebene Reaction soll in Hinkunft kurz „Cyanamidreaction" genannt werden.

Sie gelingt nicht nur bei den eigentlichen Kohlensäureamiden, sondern auch bei vielen Derivaten derselben, wie Monophenylharnstoff, Methyl-, Äthyl- und Isobutylbiguanidverbindungen, weiters bei Harnsäure,[2] Theobromin, (wasserfreiem) Caffeïn, Parabansäure, Oxalursäure, Fulminursäure, Kreatin, ferner mit Rhodanammonium und Schwefelharnstoff (bei welch' letzteren natürlich nach dem Ausziehen mit Wasser der Schwefel des Schwefelcalciums mit Silber und Salpetersäure gefällt werden muss, bevor man auf Cyanamid reagirt) u. s. w.

Besonders hervorheben möchte ich, dass bei den eigentlichen Amiden der Kohlensäure sehr geringe Mengen hinreichen, um die Cyanamidreaction hervorzubringen. Mit einigen Centigrammen arbeitet man am bequemsten, ich habe aber auch z. B. mit bloss einem Milligramm Harnstoff, Biuret, Ammelin, saurem Biguanidsulfat, Dicyandiamidincarbonat u. s. w., ja auch mit 0·3 *mg* Mellon noch deutliche Silberniederschläge erhalten. Bei so geringen Mengen verfuhr man folgendermassen: In ein wenige Millimeter weites, einseitig geschlossenes Röhrchen brachte man die Substanz, mischte mittelst eines Glasstäbchens einige

---

[1] Melamin?

[2] In drei Versuchen wurden 15, 16 und 17% Cyanamid vom Gewichte der Harnsäure erhalten.

Milligramme Kalk bei, erhitzte, setzte im Röhrchen ein paar Tropfen Wasser zu, brachte mit Hilfe eines Pipettchens einen Tropfen in ein auf dunkler Unterlage befindliches Uhrglas und fügte endlich etwas ammoniakalische Silberlösung zu, die keinen grossen Überschuss an Ammoniak enthielt.

Dass man auf die Trockenheit der Materialien sein Hauptaugenmerk zu lenken hat, will ich noch besonders bemerken; auch etwa vorhandenes Krystallwasser soll entfernt werden. Wahrscheinlich zersetzt Wasser das Calciumcyamid im Sinne der Gleichung:

$$CaN_2C + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3.$$

Wird z. B. ein Gemisch von Guanidincarbonat und Kalk, mit welchem die Reaction prachtvoll gelingt, mit einigen Tropfen Wasser vor dem Glühen befeuchtet, so bleibt die Cyamidbildung vollständig aus. In Folge dessen habe ich bei den unten angegebenen Gleichungen kein Wasser als chemisch frei werdend angeführt, sondern die Umsetzung nach dem allgemeinen Schema

$$3C_mH_{3n-2p}N_nO_{2m-p} + 3m CaO = p CaCN_2 + (3m-p) CaCO_3 + \\ + (3n-2p) NH_3$$

angenommen, welches allerdings nur eine Gesammtgleichung darstellt, deren Einzelglieder noch zum Theile nicht bekannt sind (wie Drechsel[1] in einem speciellen Falle [beim Melam] bemerkt hat). Thatsache ist übrigens, dass beim Glühen von Amiden der Kohlensäure mit Kalk nur wenig, vielleicht auch mitunter kein Wasser entweicht, und dass im Rückstande Kohlensäure immer nachgewiesen werden konnte, wenn darauf geprüft worden war.

Aus dem Besprochenen ist noch zu entnehmen, dass man die „Cyanamidreaction“ bei der qualitativen Prüfung stickstoffhältiger organischer Körper verwerthen können wird, sobald festgestellt ist, dass Substanzen, welche nicht Amide der Kohlensäure sind und auch in keinen Beziehungen zu ihnen stehen, nicht so leicht oder überhaupt kein Cyanamid bilden. Es war mir

[1] Journal für praktische Chemie (2), 21, 81.

noch nicht möglich, eine grössere Anzahl von Versuchen in dieser Richtung anzustellen, ich habe bisher nur etwa ein Dutzend Repräsentanten der verschiedensten Körperclassen auf ihr Verhalten beim Glühen mit Kalk u. s. w. geprüft und dabei allerdings nie Cyanamid in nennenswerther Menge erhalten. In Spuren entstand es in einem Falle, doch braucht dies nicht Wunder zu nehmen, da beim Erhitzen von stickstoffhältigen Körpern mit Calciumoxyd leicht etwas Cyancalcium gebildet wird, welches durch Oxydation in Calciumcyamid übergehen kann.

Zur Vermeidung von Wiederholungen stelle ich die besprochenen Versuchsanordnungen in einer Übersicht zusammen, aus welcher die später gebrauchten Bezeichnungen zu entnehmen sind. Es bedeutet:

Methode I: Schmelzen mit Ätzkali und qualitativen Nachweis der Cyansäure.

Methode II: Schmelzen mit Ätzkali und quantitative Analyse des Silbercyanats.

Methode III: Schmelzen mit Ätzkali, Zusatz von Chlorcalcium, Fällung von Silbercyamid, Wägung oder Titrirung desselben zur Ermittelung der Ausbeute.

Methode IV: Behandlung mit alkoholischer Lauge bei 100°, quantitative Analyse des Silbercyanats.

Methode V: Glühen mit Kalk und qualitative Prüfung des Silbercyamids.

Methode VI: Glühen mit Kalk und Wägung oder Titrirung des Silbercyamids behufs Ermittelung der Ausbeute.

II. Verhalten der Amide der Kohlensäure beim Erhitzen.

Beim Erhitzen bis zum schwachen Glühen verkohlen die Amide der Kohlensäure nicht; auch geben sie nur wenige Endproducte, von welchen neben Kohlendioxyd und Ammoniak Cyansäure und Mellon die wichtigsten, wenn nicht einzigen sind. Da der letztgenannte Körper sich bekanntlich bei starkem Glühen ohne Hinterlassung eines Rück-

standes unter Bildung flüchtiger Producte zersetzt, gilt ein Gleiches auch für sämmtliche Kohlensäureamide.

Die meisten der zu besprechenden Körper sind übrigens auf ihr Verhalten beim Erhitzen bereits von Anderen untersucht worden.

Anhang.

Zur quantitativen Bestimmung der Cyansäure und des Cyanamids mittelst ihrer Silberverbindungen.

Um zu erfahren, mit welcher Genauigkeit Cyansäure und Cyanamid als Silberverbindungen abgeschieden werden können, mussten einige Versuche ausgeführt werden, von denen hier die Rede sein soll.

1. Cyansäure. Silbercyanat wird bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat durch neutrale oder ganz schwach saure, Ammoniumverbindungen enthaltende wässerige Lösungen kaum aufgenommen. Je mehr Ammoniumsalze zugegen sind, desto wichtiger ist die gleichzeitige Anwesenheit des Silbersalzes.

Versuche.

1. 0·7411 *g* cyansauren Silbers in Ammoniak gelöst, mit verdünnter Salpetersäure allein vorsichtig gefällt, einige Stunden stehen gelassen, filtrirt, nun zuerst im Vacuum, dann bei 100° getrocknet, gaben 0·6905 *g*, d. i. 93·2 Theile statt 100·0 Theilen.

2. 1·1147 *g* in Ammoniak gelöst und unter Zusatz von Silbernitrat gefällt, dann wie oben behandelt, gaben 1·0800 *g* oder 96·9 Theile statt 100·0 Theilen.

Der zweite Versuch zeigt, dass man die Ausbeute an Cyansäure bis auf einige Procente genau ermitteln konnte. Einen wesentlichen Verlust durch die Bildung von Harnstoff hatte man unter den gegebenen Verhältnissen nicht zu befürchten.

2. Cyanamid liess sich nicht so genau bestimmen, denn seine Silberverbindung ist, wie bekannt, nicht bloss in starker Ammoniakflüssigkeit, sondern auch bei Gegenwart von viel Wasser, Ammoniumsalzen und freiem Ammon merkbar löslich. Von neutralen Flüssigkeiten wird es weniger leicht aufge-

nommen,[1] doch habe ich auf eine so zu erreichende grössere Genauigkeit verzichtet, weil ich bei der Fällung aus ammoniakalischer Lösung reineres Silbercyamid zu erhalten hoffte. Die Gegenwart von Silbernitrat vermindert auch beim Cyanamidsilber die Löslichkeit; denn löst man etwas von dem frischgefällten gelben Niederschlag in verdünnter Salpetersäure, so fällt schwache Ammoniakflüssigkeit allein oft nichts, erst nach Zusatz von salpetersaurem Silber erhält man eine Trübung oder einen Niederschlag.

Über die Fällbarkeit aus ammoniakalischer Lösung geben die folgenden Versuche Aufschluss; sie zeigen, dass man das Cyanamid bis auf circa 10% genau ermitteln konnte.

1. 0·3823 *g* Cyanamidsilber wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Hauptmenge des Niederschlages, vom Filter abgelöst, wog 0·3180 *g*; am Filter blieb eine Menge, welche nach dem Verbrennen desselben und Abzug der Asche 0·0175 *g* Silber gab; also wurden im Ganzen 0·3396 *g* wieder gewonnen, d. i. 88·8 Theile statt 100·0 Theilen.

2. 0·3168 *g*, ebenso behandelt, gaben 0·2678 *g* Niederschlag und 0·0107 *g* Silber, also zusammen 0·2809 *g* Silbercyamid, d. i. 88·7 Theile statt 100 Theilen.

Zur unvollständigen Abscheidbarkeit kommt noch die wechselnde chemische Zusammensetzung des Silbercyamids als weitere Fehlerquelle, die nur durch jedesmalige Analysen hätte umgangen werden können. Da solche die Arbeit unnöthig in die Länge gezogen haben würden, nahm ich bei den Ausbeutebestimmungen einen Theil des bei 100—105° getrockneten gelben Niederschlages gleich 0·1914 Theilen Cyanamid, was einem Silbergehalt von 81·6% entspricht (wenn man voraussetzt, dass der Niederschlag aus Disilbercyamid und Monosilbercyamid besteht). Diese Zahl ist ein arithmetisches Mittel mehrerer von Drechsel, Mulder und Beilstein und Geuther veröffentlichter Analysenresultate.[2]

Natürlich konnten nach all' dem die Ausbeuten meist nur annähernd bestimmt werden, und dies musste auch im Allge-

---

[1] Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 16, 191.

[2] Vergl. Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 11, 308.

meinen genügen; sind doch die Versuchsmethoden „Schmelzen mit Kali“ und „Glühen mit Kalk“ nicht derart, dass man hiebei auf constante Ergebnisse hätte rechnen können. Jedenfalls musste aber wenigstens an einzelnen Beispielen gezeigt werden, dass die Ausbeuten an Cyansäure und Cyanamid **relativ bedeutende** sind.

B. Specieller Theil.

1. Carbaminsäure.

a) Zum Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Carbaminsaure Alkalien geben beim Glühen Cyanate.[1]

β) Die Ester der Carbaminsäure liefern, mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, ebenfalls cyansaures Salz. Untersucht sind bisher: Borneol-,[2] Äthyl-,[3] Isobutyl-, Amyl- und Caprylurethan.[4]

b) Zum Glühen mit Kalk.

Carbaminsaure Erdalkalien geben beim Glühen Cyamide.[5]

2. Cyansäure.

Über die Umwandlung der Erdalkalicyanate in Cyamide siehe oben.

3. Harnstoff.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Beim Eintragen von Harnstoff in geschmolzenes Ätzkali erhält man Cyanat, dessen Menge nach Methode III annähernd bestimmt worden ist.

---

[1] Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 16, 199.

[2] Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch., 14, 2074; die Verbindung wurde damals für Borneolcyanat gehalten; vergl. daselbst 15, 1086.

[3] Arth, Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch., 17, Ref. 205.

[4] Arth, Compt. rend., 102, 977; Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 19, Ref. 338.

[5] Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 16, 199.

Versuche.

1. Die aus 1 *g* Kaliumhydroxyd, 2 *g* Harnstoff und Chlorcalcium erhaltene Schmelze wurde in 500 cm^3 Wasser gelöst; davon wurden 100 cm^3 nach dem Filtriren mit Silbernitrat und Ammoniak gefällt und so 0·1478 *g* gelber Niederschlag und 0·0076 *g* Silber, entsprechend 0·0300 *g* Cyanamid, d. i. **21%** der möglichen Ausbeute an Cyanamid oder Cyansäure erhalten.

2. 1 *g* Harnstoff in 1 *g* Kalihydrat eingetragen, 1 *g* Chlorcalcium zugesetzt, in 250 cm^3 Wasser gelöst, 100 cm^3 davon, wie oben gefällt, das Silbercyamid in Salpetersäure gelöst, und mit Salzsäure titrirt. Gefunden wurden durch Umrechnung 0·0398 *mg* Cyanamid oder **28%** der möglichen Ausbeute an Cyansäure.

3. und 4. Bei Anwendung von 2 *g* Harnstoff auf 1 *g* Kaliumhydroxyd wurden **18%**, aus 1 *g* Harnstoff und 2 *g* Kali **11%** der möglichen Ausbeute erhalten.

Man erkennt, dass das Verhältniss von 1 : 1 unter den angegebenen das günstigste ist.

Die Bildung des cyansauren Kaliums hat man sich wohl so zu erklären, dass man annimmt, das Carbamid verwandle sich zunächst in Ammoniumcyanat, welches mit der starken Base Kaliumcyanat liefert.

Reactionsgleichung:

$$CO(NH_2)_2 + KOH = KNCO + H_2O + NH_3.$$

Diese Umsetzung erklärt die Angabe von Dumas,[1] dass der Harnstoff unter Umständen beim Erhitzen mit Ätzkali nicht allen Stickstoff als Ammoniak abgebe. (Allerdings ist nicht einzusehen, warum Dumas bei Anwendung von gewöhnlichem, d. h. wasserhaltigem Ätzkali weniger Ammoniak erhalten hat als mit Hilfe von wasserfreiem.)

β) Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge geben gewöhnlicher Harnstoff, sowie Monoäthyl- und unsymmetrisches Diäthylcarbamid nach Haller cyansaures Kalium.[2] Eine Wiederholung des Versuches mittelst „absolut"

---

[1] Gmelin's Handbuch der organ. Chemie, 4. Au[illegible]

[2] Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., 1886, Ref.

alkoholischer Lauge und gewöhnlichem Harnstoff hat nach Methode IV 80% der theoretischen Ausbeute ergeben.

b) Glühen mit Kalk.

Die Bildung von Cyamid wird durch folgenden Versuch bewiesen, der nach Methode VI ausgeführt worden ist.

1 *g* Harnstoff wurde mit 4 *g* Calciumoxyd innig gemischt, geglüht, das Product fein gepulvert, mit Wasser verrieben und auf 250 cm^3 verdünnt, 100 cm^3 davon mit Silbernitrat und Ammoniak gefällt, der gelbe Niederschlag in Salpetersäure gelöst und das Silber mit Salzsäure titrirt; es wurden 10·1 cm^3 (1 cm^3 = 30·9 *mg* Ag) verbraucht, also 18·2% Cyanamid vom Gewichte des Harnstoffes erhalten; die unten angegebene Reactionsgleichung verlangt 23·3%, die Ausbeute betrug demnach 78% der theoretischen.

Durch diese Reaction ist Cyanamid leicht in grösserer Menge direct aus Harnstoff zu bekommen.

Reactionsgleichung:

$$3CO(NH_2)_2 + 3CaO = CaCN_2 + 2CaCO_3 + 4NH_3.$$

Ist die directe Bildung von Cyanamid aus Harnstoff auch nicht neu — in Beilstein's Handbuch wird ja sogar als Darstellungsmethode von Cyanamid angegeben, man solle nach Fenton Harnstoff mit Natrium gelinde erwärmen, mit Silber fällen u. s. w. —, so hat doch die Reaction deshalb Interesse, weil sie vielleicht die glatteste Überführung des einen Körpers in den anderen ermöglicht. Dass sie sich zur Darstellung von Cyanamid eignet, braucht kaum hervorgehoben zu werden. Man hat nur zu verfahren, wie es Drechsel für die Gewinnung von Cyanamid aus rohem Melam empfiehlt, d. h. den Glührückstand mit kaltem Wasser anzurühren, zu filtriren, Kohlensäure einzuleiten, aufzukochen und das Filtrat vom Calciumcarbonat unter Zusatz von ein paar Tropfen Essigsäure einzudampfen. Selbstverständlich lässt sich das Gesagte auf jedes andere Amid der Kohlensäure oder auf ein Gemisch mehrerer ohne Weiteres übertragen.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Es entstehen zunächst bekanntlich Kohlensäure, Ammoniak, Biuret, Ammelid, Cyanursäure; siehe daher diese.

4. Cyanamid.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Beim Schmelzen von Ätznatron mit Kaliumcyanat hat Drechsel[1] Cyamid erhalten. Die Reaction lässt sich aber auch umkehren. Dampft man z. B. Cyanamid mit starker Lauge ab und erhitzt den Rückstand bis nicht ganz zum Glühen, so gibt er nach dem Übersättigen mit verdünnter Säure und Zusatz von Lauge etwas Ammoniak ab.

β) Beim Erhitzen von Natriumcyamid mit wässerigem Alkohol entsteht nach Drechsel[2] Harnstoff. In Folge dessen war die Cyanatbildung bei der Einwirkung alkoholischer Lauge von vorneherein zu erwarten. Die Versuche haben die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt, doch muss bemerkt werden, dass es nicht gelungen ist, eine vollständige Umsetzung zu erzielen; etwas Cyanamid bleibt immer unangegriffen, manchmal mehr, manchmal weniger. Wasserhältige alkoholische Kalilauge wirkt erklärlicher Weise besser als absolute. Mitunter wurde gar kein Cyanat erhalten.

Versuche.

1. 0·7 *g* Cyanamid mit 10 cm^3 gewöhnlicher 20-procentiger alkoholischer Lauge circa 18 Stunden auf 100° erhitzt, gaben nach Methode IV 1·15 *g* rohes Silbercyanat, welches gereinigt und analysirt wurde: 0·5127 *g* gaben 0·4889 *g* Chlorsilber oder 71·8% Silber statt 72·0%.

2. Nach 24-stündigem Erhitzen von 0·7195 *g* Cyanamid mit circa 1·7 *g* Kaliumhydroxyd, 10 cm^3 absolutem Alkohol und 1 cm^3 Wasser auf 100—103° wurden beim Fällen des mit Wasser stark verdünnten Rohrinhaltes zunächst 1·5815 *g* aus Cyanat und Cyamid bestehenden Niederschlages und 0·0255 *g* Silber erhalten. 1·577 *g* des Niederschlages wurden über Nacht in der Kälte mit ammoniakalischem Wasser stehen gelassen; ungelöst blieben 0·2405 *g*. Aus dem Filtrate erhielt man durch Fällung mit verdünnter Salpetersäure 1·2943 *g* Niederschlag. Nimmt man

[1] Journal für prakt. Chemie (2), 21, 89.

[2] Daselbst (2), 11, 328.

denselben als reines Silbercyanat an, so wurden über 51% vom Cyanamid in Cyansäure verwandelt.

3. 0·454 *g* Cyanamid, welche gleichzeitig mit circa 1·7 *g* Kaliumhydroxyd und 10 cm^3 Alkohol derselben Temperatur ausgesetzt wurden, gaben fast kein Cyanat.

4. Bei einem anderen Versuch wurden unter Anwendung von „absolut alkoholischer" Kalilauge 61·2% vom Cyanamid in Cyansäure verwandelt.

b) Verhalten beim Erhitzen.

Es entstehen zunächst Dicyandiamid, Melam und Ammoniak.[1]

5. Guanidin.

Die zu besprechenden Versuche sind mit dem kohlensauren Salze ausgeführt worden.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Bildung von Cyanat beim Eintragen von Guanidincarbonat in geschmolzenes Ätzkali wird durch folgende Versuche bewiesen:

1. 1 *g* Guanidinsalz, in 1 *g* Kaliumhydroxyd eingetragen, gab nach Methode III Cyanamidsilber, von welchem zwei Fünftel 6·4 cm^3 Salzsäure entsprachen; also wurden 11·6% Cyanamid vom Gewichte des Guanidincarbonats oder 50% der möglichen Cyansäureausbeute erhalten.

2. Beim Eintragen von 0·5 *g* Guanidincarbonat in 2 *g* Ätzkali erhielt man nach Methode II Silbercyanat, das bei der Analyse 71·5% Silber statt 72·0% ergab: 0·382 *g* lieferten 0·363 *g* Silberchlorid.

β) Da Guanidin beim Kochen mit Barytwasser Harnstoff gibt,[2] war die Cyanatbildung beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge ebenfalls wahrscheinlich. Die Versuche haben diese Annahme als richtig erwiesen. Man erhält etwa 50% der theoretischen Ausbeute. Nach der Analogie mit der Harnstoffumsetzung

[1] Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 13, 331.
[2] Baumann, Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 6, 1376.

dürfte die Spaltung durch folgendes Formelbild veranschaulicht werden:

$$\begin{array}{r|l} H & NH \\ H_2N- & -C \quad + \frac{O}{H_2} \\ \hline & \;\, NH \end{array}$$

Versuche.

1. 1·5 *g* Guanidincarbonat gaben nach zwölfstündigem Erhitzen mit 20 cm^3 20-procentiger gewöhnlicher alkoholischer Kalilauge (Methode IV) 1·1 *g* Silbercyanat oder **44%** der theoretischen Ausbeute.

Analyse: 0·5435 *g* gaben 0·5180 *g* Chlorsilber oder 71·8% Silber, statt 72·0%.

2. 0·4108 *g* des Guanidinsalzes gaben bei 15-stündiger Behandlung mit absoluter Lauge 0·344 *g* Silberniederschlag oder **50%** der Theorie.

3. 0·4185 *g* gaben nach 24-stündigem Erhitzen mit absoluter Lauge 0·3540 *g* Niederschlag und 0·0235 *g* Silber, d. i. **55%** der Theorie.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Glüht man ein Guanidinsalz mit Kalk, so findet Zersetzung nach dem Schema

$$CH_5N_3 = NH_3 + CN_2H_2$$

statt. Für das kohlensaure Salz lautet mit Rücksicht auf das im allgemeinen Theil Angegebene die Gleichung:

$$(CH_5N_3)_2 . H_2CO_3 + 3\,CaO = CaCN_2 + 2\,CaCO_3 + 4\,NH_3.$$

Bekanntlich entsteht aus Cyanamid und Salmiak Guanidin; es kann also die in Rede stehende Reaction auch als Umkehrung von Erlenmeyer's Synthese aufgefasst werden.

Die Ausbeute an Cyamid ist keine geringe.

Übrigens ist die Bildung eines Cyanamids aus Guanidin nicht neu, denn Melamin entsteht ja beim Erhitzen von dem kohlen-

sauren Salze, wie Nencki[1] und Smolka und Friedreich[2] gezeigt haben.

Versuche.

1. Aus 0·2322 *g* Guanidincarbonat wurden nach Methode VI 0·1125 *g* gelber Niederschlag und 0·0192 *g* Silber erhalten, d. i. 48% von der aus obiger Gleichung berechneten Menge.

2. Aus 0·2072 *g* derselben Substanz wurden 0·0886 *g* Niederschlag und 0·0222 *g* Silber, d. i. 46% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Das Cyanamidsilber vom ersten Versuch wurde analysirt: 0·1125 *g* gaben 0·1151 *g* Chlorsilber und 0·0038 *g* Silber oder 80·3% Silber.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Guanidincarbonat gibt Wasser, Kohlensäure, Ammoniak, ein weisses Sublimat und einen gelben mellonartigen Körper als Rückstand.[3]

6. Biuret.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

Nachdem durch Einwirkung von heissem Barytwasser auf Biuret Harnstoff erhalten werden kann,[4] musste die Bildung von cyansaurem Salz beim Eintragen vom Allophanamid in geschmolzenes Ätzkali oder beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge zu erwarten sein. Die Versuche haben die Richtigkeit des Vorausgesetzten nachgewiesen.

α) Eintragen in geschmolzenes Kalihydrat. Versuch nach Methode III:

0·5 *g* Biuret wurden in 0·5 *g* Kaliumhydroxyd eingetragen; zwei Drittel der Schmelze entsprachen beim Titriren des Silbercyamids 4·1 cm^3 Salzsäure und diese 22% der theoretischen Ausbeute.

---

[1] Journal für prakt. Chemie (2), 17, 235.
[2] Monatshefte für Chemie, X, 91.
[3] Strecker, Annalen der Cemie, 118, 161.
[4] Finckh, Annalen der Chemie, 124, 336.

β) Alkoholische Kalilauge zersetzt das Biuret ebenfalls leicht. Die Ausbeute an Cyanat überstieg wiederholt 50% der theoretisch möglichen; dies beweist, dass beide Kohlenstoffatome an der Bildung des cyansauren Salzes theilnehmen. Cyanursäure konnte in dem Rohrinhalt nicht nachgewiesen werden, denn nach dem Erwärmen des Silberniederschlages mit verdünnter Salpetersäure fällte Ammoniak nichts mehr.

Reactionsgleichung:

$$C_2H_5N_3O_2+2KOH = 2KNCO+NH_3+2H_2O$$

oder

$$\left.\begin{array}{c|c|} H & NH.CO \\ \hline H & NH\ CO \end{array}\right> NH = NH_3+2CONH.$$

Versuche.

1. Aus 1 *g* Biuret und 15 cm^3 gewöhnlicher alkoholischer Lauge wurde bei zwölfstündigem Erhitzen nach Methode IV Silbercyanat erhalten, wovon 0·4202 *g* 0·3998 *g* Chlorsilber gaben; der Silbergehalt betrug also 71·6%, die Rechnung verlangt 72·0%.

2. 0·5737 *g* Biuret gaben mit absolut alkoholischer Lauge aus 1·5 *g* Kalihydrat und 13 cm^3 Alkohol nach Methode IV zunächst 1·4107 *g* weissen Silberniederschlag und 0·0323 *g* Silber (was 87% der möglichen Ausbeute entspricht). Nun wurden 0·8971 *g* dieses rohen cyansauren Silbers in Ammoniak gelöst, mit Salpetersäure und Silbernitrat gefällt und so 0·786 *g* erhalten. Diese entsprechen noch immer 76% von der theoretischen Ausbeute. Analyse: 0·786 *g* gaben bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und Zink im Platintiegel 0·5663 *g* Silber oder 72·0%, berechnet 72·0%.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Es entstehen Calciumcyamid und Ammoniak nach dem Reactionsschema:

$$3C_2H_5N_3O_2+6CaO = 2CaCN_2+4CaCO_3+5NH_3.$$

Versuch nach Methode VI.

0·25 *g* Biuret wurden mit 1 *g* Kalk geglüht; zwei Drittel des wässerigen Auszuges gaben Silbercyamid, welches 4·6 *cm*³ Salzsäure oder 0·0333 *g* Cyanamid entsprach. Also wurden **73%** der theoretischen Ausbeute gewonnen.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Das Biuret gibt zunächst Cyanursäure und Ammoniak.[1]

7. Dicyandiamidin.

Die Versuche sind fast durchwegs mit dem schwefelsauren Salze ausgeführt worden.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

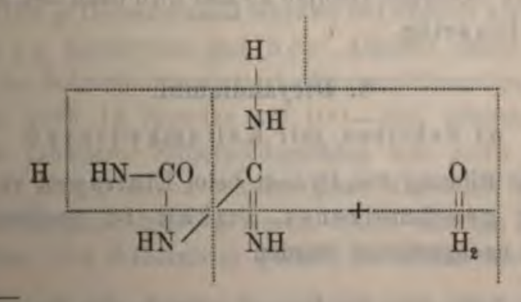
α) Die Bildung von Cyanat beim Eintragen von Dicyandiamidinsulfat in geschmolzenes Ätzkali ist qualitativ nach Methode I nachgewiesen worden.

β) Alkoholische Kalilauge wirkt auf das Dicyandiamidin ebenfalls leicht ein. Die Ausbeute an Cyanat ist eine bedeutende und übersteigt wahrscheinlich wie beim Biuret 50% der theoretischen. Die definitive Entscheidung darüber muss ich mir aber noch vorbehalten.

Reactionsschema:

$$C_2H_6N_4O+2KOH = 2KNCO+2NH_3+H_2O,$$

oder nach der Analogie mit Biuret:



[1] Baeyer, Annalen der Chemie, 130, 155.

Versuche.

1. 1·5 *g* krystallisirten Dicyandiamidinsulfats gaben bei Behandlung mit gewöhnlicher alkoholischer Lauge nach Methode IV circa 1 *g* rohes Silbercyanat, welches nach der Reinigung analysirt wurde: 0·4850 *g* gaben 0·4629 *g* Chlorsilber oder 71·8% Silber; die Rechnung verlangt 72·0%.

2. 0·4392 *g* wasserfreien Salzes, die mit absolut alkoholischer Kalilauge 20 Stunden erhitzt wurden, gaben 0·595 *g* rohes cyansaures Silber und 0·0228 *g* Silber; da der Silbergehalt des Cyanats bloss 70·2% betrug, sollen aus diesem Versuche keine bestimmten Schlüsse über die mögliche Ausbeute gezogen werden; wäre der Silberniederschlag rein gewesen, so würde die Ausbeute 72% der theoretischen betragen haben.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Cyamidbildung kann durch die Gleichung

$$C_2H_6N_4O+2CaO = CaCN_2+CaCO_3+2NH_3$$

ausgedrückt werden.

Versuch.

0·5 *g* wasserfreien Sulfates wurden mit 2 *g* Kalk nach Methode VI verarbeitet; zwei Drittel des Cyamids entsprachen 22·3 *cm*³ Rhodanlösung (1 *cm*³ = 11·262 *mg* Ag), daher wurden 64% der theoretischen Ausbeute erzielt.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Dicyandiamidincarbonat[1] schmilzt, braust auf, gibt nach Ammoniak riechende Dämpfe ab und wird dann fest, schliesslich gelb, mellonartig.

8. Dicyandiamid.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Bildung von Cyanat beim Eintragen von Dicyandiamid in geschmolzenes Ätzkali ist qualitativ nach Methode I nachgewiesen worden.

---

[1] Beim Sulfat wäre der Einwand möglich, dass die Schwefelsäure störend wirke.

Reactionsgleichung:

$$C_2H_4N_4 + 2KOH = 2KNCO + 2NH_3.$$

β) Einwirkung alkoholischer Kalilauge. Beim Kochen von Dicyandiamid mit concentrirter Kalilauge hat Hallwachs[1] neben etwas amidodicyansaurem Salz Kaliumcyamid und -Cyanat (aus dem Geruche der mit Säure freigemachten Cyansäure geschlossen), sowie Melamin erhalten. Die Einwirkung alkoholischer Lauge verläuft (bei 100°) ähnlich, denn die Hauptmenge des Dicyandiamids verwandelt sich ebenfalls in Cyansäure und Cyanamid. Da man unter günstigen Umständen aus einem Molekül Dicyandiamid etwas mehr als ein Molekül der ersteren und etwas weniger als ein Molekül des letzteren erhält, dürfte vorerst nach dem Schema

$$\underset{\text{Dicyandiamid}}{C_2H_4N_4} + H_2O = \underset{\text{Amidodicyansäure}}{C_2H_3N_3O} + NH_3$$

Amidodicyansäure gebildet werden, welche dann (siehe unten) in Cyansäure und Cyanamid zerfällt; dieses verwandelt sich zum Theil in jene.

Versuche.

1. 1 *g* Dicyandiamid gab nach zwölfstündigem Erhitzen mit 15 cm^3 20-procentiger gewöhnlicher alkoholischer Lauge nach Methode IV circa 1·8 *g* rohes Silbercyanat; dasselbe war nach dem Auflösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure rein, denn 0·7894 *g* gaben 0·754 *g* Chlorsilber, enthielten also 71·9% Silber (Rechnung: 72·0%).

2. 0·4556 *g* Dicyandiamid wurden mit absolut alkoholischer Lauge aus 1 *g* Kalihydrat und 5 cm^3 Alkohol zuerst 15, dann (nachdem der Rohrinhalt noch starke Cyanamidreaction gab) noch 24, endlich noch 14 Stunden auf 100—104° erhitzt. Der wie gewöhnlich erhaltene Silberniederschlag war gelb und wog 1·3224 *g*. 1·2794 *g* davon wurden über Nacht mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit stehen gelassen, filtrirt und das Filtrat mit Salpetersäure und Silbernitrat gefällt. So erhielt man 0·804 *g*

---

[1] Annalen der Chemie, 153, 298.

weissen (in NH_3 löslichen) und 0·414 *g* gelben (in NH_3 unlöslichen) Niederschlag; zu letzterem ist noch die 0·022 *g* Silber (mit der Filterasche gewogen) entsprechende Menge hinzuzufügen.

Analyse des weissen Niederschlages: 0·7776 *g* gaben 0·7396 *g* Chlorsilber oder 71·6% Silber; die Rechnung verlangt für Silbercyanat 72·0%.

Analyse des gelben Niederschlages: 0·414 *g* gaben 0·442 *g* Chlorsilber oder 80·4% Silber; Silbercyamid enthält 80·6 bis 84·37% Silber.

Rechnet man den beim Digeriren des gemischten Silberniederschlages mit Ammon erlittenen Verlust von 34 *mg* als Cyamid, so wurden aus 0·4556 *g* Dicyandiamid 0·2383 *g* Cyansäure und 0·0941 *g* Cyanamid erhalten. Also hatten sich verwandelt:

In Cyansäure ......51% } vom Gewichte des
in Cyanamid ....21% } Dicyandiamids.

3. Ein ebenso mit 0·5 *g* Substanz, 10 cm^3 Alkohol und 2 *g* Kaliumhydroxyd ausgeführter Versuch ergab nach 15-stündigem Erhitzen:

Cyansäure ....44% } vom Gewichte des
Cyanamid ....36% } Dicyandiamids.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Bildung von Cyamid ist durch Drechsel[1] nachgewiesen worden.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Die Substanz gibt Ammoniak und Melamin, welches sublimirt, und einen gelben Rückstand[2] (wohl Mellon).

9. Biguanid.

Die zu besprechenden Reactionen sind meist nicht mit Verbindungen von Rathke's einfachem, sondern mit jenen des

---

[1] Journal für prakt. Chemie (2), 21, 81.
[2] Drechsel, daselbst, (2), 13, 331.

(zuerst von mir dargestellten) Äthylbiguanids ausgeführt worden, hauptsächlich, weil ich von diesem eine grössere Menge in Form von neutralem und saurem Sulfat vorräthig hatte. Dass sich das eigentliche Biguanid nicht wesentlich anders verhält als das äthylirte, ist durch einige qualitative Versuche festgestellt worden. Über die Ausbeute bei der Einwirkung alkoholischer Lauge sollen noch Versuche unternommen werden.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Cyanatbildung beim Eintragen von Biguanidkupfer- und Äthylbiguanidkupfersulfat in geschmolzenes Kalihydrat ist qualitativ nachgewiesen worden.

β) Beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge zerfällt Äthylbiguanid unter Bildung von Cyansäure, Ammoniak und Äthylamin, wahrscheinlich nach dem Schema

$$C_2H_6(C_2H_5)N_5 + 2KOH = 2KNCO + 2NH_3 + NH_2C_2H_5,$$

obschon bemerkt werden muss, dass es mir bisher nicht gelungen ist, 1 Molekül oder mehr Cyanat zu erhalten.

Versuche.

I. Der durch Erhitzen von 0·8574 *g* saurem Äthylbiguanidsulfat gewonnene Rohrinhalt wurde zuerst filtrirt (Rückstand *A*) und das Filtrat destillirt.

1. Das Destillat wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen, mit Platinchlorid gefällt und der Niederschlag analysirt: 0·5871 *g* gaben 0·2591 *g* Platin oder 44·1%; die Rechnung verlangt für Platinsalmiak 43·9%. Das Filtrat, zur Krystallisation eingedampft, schied Äthylaminchlorplatinat ab: 0·3030 *g* Substanz gaben 0·1193 *g* Platin oder 39·4% (berechnet 39·3%).

2. Der Destillationsrückstand wurde mit *A* vereinigt, in Wasser gelöst, Silbercyanat fractionirt gefällt und die zweite (Haupt-) Fraction analysirt: 0·414 *g* gaben 0·3898 *g* Chlorsilber und 0·004 *g* Silber oder 71·7% Ag; die Rechnung verlangt 72·0%.

II. Aus 0·681 *g* wasserfreiem neutralem Äthylbiguanidsulfat, *g* Kalihydrat und 10 *cm*³ absolutem Alkohol wurden 0·495 *g*

rohes Silbercyanat und 0·025 *g* Silber erhalten, welche Mengen 46% der berechneten Ausbeute entsprechen.

Zahlreiche andere Versuche haben keine wesentlich höheren Ausbeuten ergeben.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Beim Glühen von Biguanidverbindungen mit Kalk entsteht Cyamid und Ammoniak; diese Zersetzung, welche durch die Gleichung

$$C_2H_7N_5 = 2CN_2H_2 + NH_3$$

in der einfachsten Weise versinnlicht wird, ist, wie man leicht erkennt, die Umkehrung von Herth's schöner Biguanidsynthese.

Versuch.

0·3 *g* Biguanidkupfersulfat wurden, mit 1·2 *g* Kalk gemischt, geglüht; fünf Sechstel der Lösung gaben 0·25 *g* Cyanamidsilber oder 61% der aus der Gleichung

$$3C_2H_7N_5 + 6CaO = 4CaCN_2 + 2CaCO_3 + 7NH_3$$

berechneten Menge.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Biguanidcarbonat verhält sich wie das entsprechende Dicyandiamidinsalz. (Äthylbiguanidverbindungen zersetzen sich unter Verkohlung.)

10. Amidodicyansäure.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Bildung von Cyanat beim Eintragen von Amidodicyansäure in geschmolzenes Kalihydrat ist qualitativ nachgewiesen worden.

β) Durch alkoholische Kalilauge wird der Körper so gespalten, wie es Hallwachs bei der Einwirkung von kochendem Barytwasser als „sehr wahrscheinlich" annimmt, d. h. es wird aus einem Molekül Amidodicyansäure ein Molekül Cyansäure und ein Molekül Cyanamid gebildet:

$$C_2H_3N_3O = CONH + CN_2H_2.$$

Versuche.

1. 0·8992 *g* amidodicyansauren Silbers wurden 20 Stunden lang mit alkohol. Lauge erhitzt und sonst wie Dicyandiamid behandelt und gaben 0·4955 *g* gelben Niederschlag (dazu noch 0·0366 *g* Silber) und 0·7913 *g* weissen Niederschlag; werden diese Fällungen als reines Cyamid und Cyanat angenommen, so ergibt sich mit Rücksicht auf die oben angeführte Gleichung folgendes Verhältniss zwischen Theorie und Versuch:

	Berechnet	Gefunden
Cyansäure	0·2014 *g*	0·2269 *g*
Cyanamid	0·1967	0·1032.

Offenbar hatte sich secundär ein Theil des Cyanamids in Cyanat verwandelt.

2. 0·2 *g* reiner Amidodicyansäure gaben bei gleicher Behandlung cyansaures Silber, das bei der Analyse folgendes Resultat lieferte: Aus 0·1610 *g* erhielt man nach Auflösung in verdünnter Schwefelsäure und Reduction im Platintiegel 0·1162 *g* Silber oder 72·2%; berechnet 72·0%.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Bildung von Cyamid ist nach Methode V nachgewiesen worden und entspricht wohl dem Schema:

$$C_2H_3N_3O + 2CaO = CaCN_2 + CaCO_3 + NH_3.$$

c) Verhalten beim Erhitzen.

Amidodicyansäure gibt zuerst weisses Sublimat,[1] dann schmilzt sie und liefert einen aus gelben Nädelchen bestehenden Beschlag; als Rückstand bleibt ein hellbrauner mellonartiger Körper.[2]

11. Cyamidokohlensäure.

a) Zum Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Cyamidokohlensaure Alkalien verwandeln sich beim Glühen in Cyanate.[3]

[1] Melamin?
[2] Hallwachs, Annalen der Chemie, 153, 308.
[3] G. Meyer, Journal für prakt. Chemie (2), 18, 422.

β) Auf den Äthylester wirkt alkoholische Kalilauge nach Bässler's[1] Untersuchungen nur unter Bildung von Kaliumcyamidokohlensäureäther ein. Beim Erhitzen von cyamidokohlensaurem Natrium mit Kalihydrat und Alkohol habe ich Folgendes beobachtet:

1. Bei zwölfstündiger Einwirkung von 0·5 *g* Natriumsalz und absolut alkoholischer Lauge bei 99—100° wurde kein oder nur sehr wenig Cyanat gebildet, denn der wie gewöhnlich erhaltene Silberniederschlag war gelb und gab an verdünntes Ammon nichts durch schwache Salpetersäure Fällbares ab; es hatte daher vermuthlich keine Einwirkung stattgefunden.

2. Nach 45-stündigem Erhitzen derselben Menge des obigen Salzes auf 100—101° bei Anwendung von 3 *g* Kaliumhydroxyd und 10 cm^3 95-procentigem Alkohol gab der Rohrinhalt keine Cyanamidreaction mehr, aber die wie sonst dargestellte Silberfällung war ganz gewiss kein reines Cyanat, denn sie löste sich beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure nur zum kleinen Theile unter Brausen, und in der Lösung erzeugte Ammoniak wieder einen Niederschlag; Natronlauge entwickelte beim Zusammenbringen mit jener Lösung eine Spur Ammoniak. Etwas Cyansäure mag also wohl entstanden sein.

b) Zum Glühen mit Calciumoxyd.

Cyamidokohlensaures Calcium gibt beim Erhitzen Carbonat und Cyamid.[2]

12. Cyanursäure.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Beim Schmelzen von cyanursaurem Kalium mit Ätzkali hat Liebig[3] Cyanat erhalten. In Folge dessen habe ich bei Körpern, von denen bekannt ist, dass sie beim Kochen mit Laugen Cyanursäure geben, die Bildung von cyansaurem : bei höherer Temperatur als selbstverständlich angenommen.

β) Alkoholische Lauge wirkt bei 100° auf Cyanursäure ein.

Journal für prakt. Chemie (2), 16, 155.

G. Meyer, Journal für prakt. Chemie (2), 18, 427.

[illegible]lin's Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., 5, 147.

b) Glühen mit Calciumoxyd

erzeugt natürlich Cyamid, was zum Überflusse auf qualitativem Wege nachgewiesen wurde. Durch Glühen von cyanursaurem Baryum hat Drechsel[1] Cyanamidbaryum erhalten.

c) Beim Erhitzen

entsteht bekanntlich Cyansäure.

13. Cyanilsäure

verwandelt sich so leicht in Cyanursäure,[2] dass ein gleiches Verhalten beim Glühen mit Kalk und Schmelzen mit Kali ohne Anstellung von Versuchen angenommen werden konnte.

14. Cyamelid

gibt beim Auflösen in Kalilauge cyansaures und cyanursaures Salz,[3] beim Erhitzen entsteht Cyansäure, es gilt daher das bei der Cyanilsäure Gesagte.

15. Melanurensäure.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

Beim Kochen mit Alkalien entsteht ein cyanursaures Salz unter Entbindung von Ammoniak.[4]

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Bildung von Cyamid ist nach Methode V nachgewiesen worden. Direct entsteht bekanntlich Cyanamid aus Melanurensäure durch Erhitzen und Uberleiten von Kohlenräure und Wasserdampf.[5]

c) Verhalten beim Erhitzen.

Melanurensäure zerfällt, ohne eine Spur Wasser abzugeben in Ammoniak, Cyansäure, Cyanursäure und Mellon.[6]

---

[1] Journal für prakt. Chemie (2), 16, 207.
[2] Liebig, Gmelin's Handbuch, 5, 153.
[3] Derselbe l. c. 5, 154.
[4] Wöhler und Liebig, daselbst, 5, 161.
[5] Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 11, 293.
[6] Laurent und Gerhardt, Gmelin's Handbuch, 5, 161.

16. Ammelin.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd

gibt cyansures Kalium.[1]

b) Glühen mit Kalk

erzeugt Cyamid, was qualitativ nachgewiesen worden ist.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Wie Melanurensäure.[2]

17. Melamin.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Melamin gibt beim Schmelzen mit Kali Cyanat.[3]

β) Alkoholische Lauge spaltet bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° Ammoniak ab, bildet aber jedenfalls nur Cyanursäure, nicht Cyansäure.

b) Glühen mit Calciumoxyd

erzeugt Cyamid.[4]

c) Verhalten beim Erhitzen.

Bei vorsichtigem Erwärmen sublimirend,[5] entwickelt es bei rascherem Erhitzen Ammoniak und hinterlässt Mellon.[6]

18. Carbonyldiharnstoff

gibt beim Kochen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien Cyanursäure, beim Erhitzen Ammoniak und Cyanursäure, beziehungsweise Cyansäure.[7] In Folge dessen war die Prüfung auf die „Cyanamidreaction" unnöthig.

---

1 Liebig, Annalen der Chemie, 10, 29.
2 Laurent und Gerhardt, Gmelin's Handbuch, 5, 164.
3 Liebig, daselbst, 5, 170.
4 Drechsel, Journal für prakt. Chemie (2), 21, 81.
5 Drechsel, daselbst, (2), 18, 332.
6 Liebig, Gmelin's Handbuch, 5, 169.
7 E. Schmidt, Journal für prakt. Chemie (2), 5, 41, 42.

19. Biuretdicyanamid

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

α) Die Cyanatbildung beim Eintragen von Biuretdicyanamid in geschmolzenes Ätzkali ist qualitativ nachgewiesen worden.

β) Alkoholische Kalilauge wirkt bei 100—103° nach mehrstündigem Erhitzen ein, doch entsteht dabei keine Cyansäure, sondern vermuthlich Cyanursäure. Der Versuch wurde hauptsächlich desshalb unternommen, weil das Gelingen desselben eine Bestätigung der Richtigkeit von Rasiński's Constitutionsformel

$$NH_2.CNH.NH.CO.NH.CO.NH.CNH.NH_2$$

gewähren würde. Wenn nämlich diese Verbindung aus einem Molekül Biuret und zwei Molekülen Guanidin durch Austritt von zwei Molekülen Ammoniak entstanden gedacht werden kann, so war es möglich, dass bei der Spaltung mit alkoholischer Lauge die Einwirkungsproducte von diesem Reagens auf Biuret und Guanidin, d. i. Ammoniak und Kaliumcyanat gebildet würden.

Versuch.

Das wie gewöhnlich dargestellte Silbersalz war in Salpetersäure ohne Brausen löslich und durch Ammoniak wieder fällbar; von diesem wurde es nur schwer aufgenommen, war also kein cyansaures Silber. Mit Salzsäure zerlegt, vom Chlorsilber filtrirt und eingedampft, wurden cyanursäureartige Krystalle erhalten, mit denen zwar Hofmann's Reaction, nicht aber die Darstellung des Kupferammonsalzes gelang.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Die Cyanamidbildung ist qualitativ (Methode V) nachgewiesen worden.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Wie Ammelin.

20. Carbonyldibiuret.

Es gilt das beim Carbonyldiharnstoff Angegebene, weil die Substanz beim Erhitzen für sich oder mit Lauge das gleiche Verhalten zeigt.[1]

21. Melam.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

Melam gibt beim Schmelzen mit Kali das cyansaure Salz.[2]

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Rohes Melam gibt, wie bekannt, beim Glühen mit Kalk Cyamid.[3]

Ich habe den Versuch mit reinem Melam wiederholt und nach Methode V selbstverständlich Cyanamid nachweisen können.

c) Verhalten beim Erhitzen.

Melam gibt Ammoniak und Mellon.[4]

22. Melem.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

Melem gibt beim Eintragen in geschmolzenes Kali Cyanat, wie von vorneherein anzunehmen war, nachdem beim Kochen mit concentrirter Lauge Ammelid gebildet wird,[5] welches (siehe unten) leicht in Cyansäure übergeführt werden kann.

b) Glühen mit Calciumoxyd.

Obschon kein Zweifel darüber sein konnte, dass Melem die Cyanamidreaction gibt, sind doch einige Versuche ausgeführt

---

[1] E. Schmidt, Journal für prakt. Chemie (2), 5, 50.

[2] Liebig, Annalen der Chemie, 10, 16.

[3] G. Meyer, Journal für prakt. Chemie (2), 18, 425; Drechsel, daselbst, (2), 21, 79.

[4] Liebig, Gmelin's Handbuch, 5, 172.

[5] Klason, Journal für prakt. Chemie (2), 33, 287.

worden, welche über die mögliche Ausbeute Rechenschaft geben mussten. Einer möge hier Platz finden.

Versuch.

0·5 *g* Melem wurden mit 2 *g* Kalk geglüht; 100 cm^3 der auf 200 cm^3 gebrachten Lösung gaben Silbercyamid, das 53·8 cm^3 Rhodanlösung = 142·1 *mg* Cyanamid entsprach; es wurden also 74% der theoretischen Ausbeute erzielt.

Reactionsgleichung:

$$C_6H_6N_{10}+6CaO = 4CaCN_2+2CaCO_3+2NH_3.$$

c) Verhalten beim Erhitzen.

Melem gibt Ammoniak und ein weisses Sublimat, als Rückstand bleibt eine mellonartige Masse.

23. Ammelid, 24. Mellon, 25. Cyamelursäure und 26. Mellonwasserstoff.

a) Erhitzen mit Kaliumhydroxyd.

1. Ammelid gibt beim Kochen mit Alkalien (oder Säuren) Cyanursäure.[1]

2. und. 3. Mellon gibt beim Kochen mit Kalilauge erst cyamelursaures Kali, dieses beim Schmelzen Cyanat.[2]

4. Mellonwasserstoff gibt Cyamelursäure und Ammelid.[3]

b) Glühen mit Calciumoxyd.

1. Beim Ammelid wurde die Cyamidbildung qualitativ nachgewiesen.

2. Mit Mellon wurde folgender Versuch gemacht:

0·5 *g* glühte man mit 2 *g* Kalk; für ein Drittel der wässerigen Lösung waren zur Fällung des Silbers 50·9 cm^3 Rhodan-

[1] Liebig, Annalen der Chemie, 95, 264.
[2] Liebig, Gmelin's Handbuch, 5, 99; Suppl. 570.
[3] Henneberg, Gmelin's Handbuch, Suppl. 568.

lösung erforderlich, welche 134·5 *mg* Cyanamid entsprechen, d. i. 96% der nach der Gleichung

$$C_6H_3N_9 + 6\,CaO = 4\,CaCN_2 + 2\,CaCO_3 + NH_3$$

berechneten Menge.

3. Cyamelursäure.

Versuch.

0·5 *g* cyamelursauren Kaliums wurden mit 2 *g* Kalk geglüht; die Hälfte der Lösung gab Silbercyamid, das 4·85 cm^3 Salzsäure entsprach. Daraus berechnet sich die Menge des Cyanamids zu **21%** vom Gewichte der Cyamelursäure.

4. Mit Mellonkalium wurde die Reaction bloss qualitativ ausgeführt.

c) Verhalten beim Erhitzen.

1. Ammelid liefert Mellon.[1]
2. Cyamelursäure erzeugt Cyansäure, Cyanursäure und Mellon.[2]

Rückblick.

Durch die vorstehende Arbeit ist der experimentelle Nachweis für folgende Thatsachen erbracht worden, die, wie man leicht erkennt, in nahem Zusammenhange untereinander stehen:

1. Alle Amide der Kohlensäure bilden beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd **Cyanat**; in einigen Fällen erfolgt diese Umwandlung schon durch die Einwirkung alkoholischer Kalilauge von 100°, so bei Carbaminsäure, Harnstoff, Cyanamid, Guanidin, Biuret, Dicyandiamidin, Biguanid, Dicyandiamid, Amidodicyansäure.

2. Alle Amide der Kohlensäure liefern dementsprechend beim Glühen mit Ätzkalk **Cyamid**. Auch viele Abkömmlinge von ihnen, wie Phenylharnstoff, Äthylbiguanid, Parabansäure, Harnsäure u. s. w., zeigen ein ähnliches Verhalten.

---

[1] Bineau, Gmelin's Handbuch, 5, 96.

[2] Henneberg, Annalen der Chemie, 73, 243.

Diese Reaction kann bei der qualitativen Prüfung organischer Körper Anwendung finden.

3. Die Amide der Kohlensäure verkohlen beim Erhitzen **nicht**, sondern geben als Hauptproducte neben Kohlendioxyd und Ammoniak nur Cyansäure und Mellon.

Die Entstehung von Cyanat und Cyamid beim Erhitzen der Kohlensäureamide mit Kali, beziehungsweise Kalk, erklärt das Stickstoffdeficit bei den Analysen des Guanidins und Biguanids nach der Methode von Will-Varrentrapp; darüber soll nächstens ausführlicher berichtet werden.

Über die Gewinnung von Indol aus Phenylglycocoll

von

J. Mauthner und **W. Suida.**

Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie in Wien.

In einer vor drei Jahren veröffentlichten Arbeit [1] haben wir die Ergebnisse von Versuchen mitgetheilt, welche den Zweck verfolgten, zu einer bequemen Methode der Darstellung des Indols zu führen.

Schon damals hatten wir einige Abkömmlinge des Glycocolls auf ihre Fähigkeit, Indol zu liefern, geprüft und gefunden, dass sich durch Destillation mit Zinkstaub aus Phenylglycocoll, seinem Ester und Amid Spuren, aus seinem Anilid, so wie aus *o*-Tolylglycocoll etwas reichlichere Mengen eines Körpers gewinnen lassen, der die Reactionen des Indols zeigt.

In dem letzten Hefte der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft [2] weist nun E. Erlenmeyer jun. auf Beziehungen hin, welche sich theoretisch zwischen den von ihm benannten α-Lactimiden (wie z. B. Glycinanhydrid) und Körpern der Indigogruppe aufstellen lassen. Ähnliche Erwägungen waren für uns vor einiger Zeit die Veranlassung, jene älteren Versuche wieder aufzunehmen. Im Folgenden soll nun Weiteres über die Bildung von Indol aus Phenylglycocoll berichtet werden.

In der Erwartung, es werde leichter zur Bildung des Pyrrolringes kommen, wenn an die Stelle der Carboxylgruppe im Phenylglycocoll eine Aldehydgruppe gesetzt werden kann,

---

[1] Monatshefte f. Chemie VII. 230.

[2] XXII. S. 794.

trachteten wir eine Kalkverbindung des Phenylglycocolls darzustellen, in der Absicht, diese mit ameisensaurem Kalk der trockenen Destillation zu unterwerfen. Es konnte bei dieser Operation selbst möglicherweise gleich Indol entstehen, nach folgender Gleichung:

$$(C_8H_8NO_2)_2Ca+(CHO_2)_2Ca=2CO_3Ca+2H_2O+2C_8H_7N.$$

In gewissem Sinne würde diese Reaction eine Umkehrung des Vorganges bedeuten, durch den die Bildung des Indols aus Anilin und Monochloraldehyd bei der interessanten Synthese nach Berlinerblau [1] stattfindet.

Phenylglycocollcalcium lässt sich sehr leicht darstellen, wenn man eine heisse wässerige Lösung von Phenylglycocoll mit der berechneten Menge von in Wasser vertheiltem Kalkhydrat versetzt und heiss filtrirt. Je nach der Concentration erhält man im Filtrate eine krystallinische Ausscheidung des Phenylglycincalciums oder eine Lösung, welche beim Eindampfen Krystallkrusten dieser Verbindung liefert. Dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus 50 proc. Weingeist leicht rein erhalten, und stellt fast ungefärbte, breite, fettglänzende Nadeln dar, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser, in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich sind.

Die Verbindung ist eine ziemlich beständige, ihre wässerige Lösung wird durch Kohlensäure nicht zerlegt. Sie enthält Krystallwasser, dessen Bestimmung jedoch nicht möglich war, da dasselbe über Schwefelsäure nicht entweicht, bei höherer Temperatur aber Zersetzung eintritt.

Ein gleiches Verhalten zeigt, wie wir hier erwähnen wollen, das Kalksalz des von uns dargestellten, bis jetzt noch nicht beschriebenen α-Naphtylglycocolls, worüber wir in einiger Zeit berichten werden.

Die Analysen des Phenylglycocollcalciums von verschiedenen Darstellungen gaben die folgenden Werthe:

I. 0·4632 *g* gaben 0·0696 *g* Caliumoxyd;
II. 0·5041 *g* „ 0·0760 *g* „ ;
III. 0·5105 *g* „ 0·0770 *g* „ ;

[1] Monatshefte f. Chemie VIII. 181.

IV. 0·4768 *g* gaben 0·0723 *g* Calciumoxyd;
V. 0.5071 *g* „ 0·0759 *g* „ ;
VI. 0·3022 *g* „ 0·1466 *g* Wasser, 0·5681 Kohlensäure und 0·0461 *g* Calciumoxyd;
VII. 0·3835 *g* gaben 25·5 *cm*³ bei 10·2° C und 743 *mm* Barometerstand.

Berechnet für $(C_8H_8NO_2)_2Ca+2H_2O$

C	51·06 Procent
H	5·32
N	7·45
Ca	10·64
O	25·53

Gefunden

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	—	—	—	—	—	51·26	—
H	—	—	—	—	—	5·39	—
N	—	—	—	—	—	—	7·77
Ca	10·73	10·77	10·77	10·82	10·69	10·89	—

Die Bildung von Calciumverbindungen des Phenylglycocolls und α-Naphtylglycocolls ist insofern von einigem Interesse, als nach den Versuchen von Curtius[1] die Amidoessigsäure selbst mit starken Basen keine Verbindungen gibt. Der in der Bildung von Kalksalzen sich zeigende mehr saure Charakter der genannten aromatischen Glycocolle ist jedenfalls durch die negative Natur der Phenyl- respective Naphtylgruppe bedingt.

Zur Gewinnung des Indols wurde das Phenylglycincalcium mit etwas mehr als der berechneten Menge von Calciumformiat innig gemengt und das Gemenge entweder in mehreren kleinen Glasretorten, oder wo es sich um die Verarbeitung grösserer Mengen handelte, aus einer eisernen Retorte trocken destillirt. Neben etwas Wasser sammelte sich in der Vorlage ein braunes Öl an, dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit

[1] Journ. f. pract. Chem. N. F. 26. S. 152.

verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wiederholt ausgeschüttelt, um das reichlich vorhandene Anilin zu entfernen, hierauf wurde der Äther abdestillirt und aus dem Rückstand das Roh-Indol mit Wasserdampf abgetrieben. Aus dem milchigen Destillat durch Ausschütteln mit Äther und Abdestilliren des letzteren gewonnen, wurde das Roh-Indol durch Auflösen in Benzol, Versetzen mit berechneten Mengen von Benzol-Pikrinsäurelösung und darauffolgendes Fällen mit Petroleumäther in nahezu reines Indolpikrat übergeführt.

Wir wollen gleich hier erwähnen, dass aus dem genannten Roh-Indol immer nur die Hälfte als Indolpikrat gewonnen werden konnte, dass also neben dem Indol sich noch eine zweite indifferente Substanz gebildet hatte, welche unter den gegebenen Bedingungen kein in Petroleumäther unlösliches Pikrat liefert. Aus diesem Grunde konnte die Reinigung des rohen Indols durch Überführung in das Pikrat nicht umgangen werden. Wir sind gegenwärtig mit der Untersuchung jener Substanz beschäftigt.

Ein Versuch, bei dem 500 *g* rohes Phenylglycincalcium (dasselbe enthielt noch etwas Chlorcalcium) mit etwas mehr als der berechneten Menge Calciumformiat (200 *g*) destillirt wurden, lieferte 49 *g* Indolpikrat, entsprechend 16·5 *g* Indol, eine Ausbeute, welche 5·32 Procent der theoretischen Menge entspricht.

Unterwirft man Phenylglycincalcium für sich allein der trockenen Destillation, so bildet sich ebenfalls Indol, jedoch in wesentlich geringerer Menge. Ein grösserer als der oben angegebene Zusatz von Calciumformiat erhöht nicht nur nicht die Ausbeute, sondern erschwert nur den Vorgang der Destillation.

In bekannter Weise wurde aus dem Pikrat durch Destillation mit Ammoniak das Indol sofort in Form von Blättern gewonnen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 52° C., sowie alle Reactionen des Indols zeigten und nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Werthe lieferten:

I. 0·2202 *g* gaben 0·1263 *g* Wasser und 0·6607 *g* Kohlensäure;

II. 0·298 *g* gaben 30·7 cm^3 Stickstoff bei 15° C. und 743·2 *mm* Barometerstand.

Berechnet für C_8H_7N	Gefunden I	Gefunden II
C.......82·05 Procent	81·83	—
H...... 5·98	6·37	—
N......11·96	—	11·86

In Anbetracht der Leichtigkeit der Gewinnung von Phenylglycocollcalciums als Ausgangsmaterial, sowie der einfachen Operationen, welche nach dem geschilderten Vorgang zum Ziele führen, dürfte diese Methode jedenfalls eine der billigsten und bequemsten genannt werden können, durch die man gegenwärtig das Indol herzustellen vermag.

XII. SITZUNG VOM 16. MAI 1889.

Das Comité für Errichtung des Grillparzer-Denkmales in Wien ladet die Mitglieder der kaiserlichen Akademie zu der am 23. d. M. stattfindenden feierlichen Enthüllung dieses Denkmales ein.

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung: „Über die Wärmeausdehnung der Gase."

Herr Dr. Vincenz Hilber, Privatdocent an der k. k. Universität in Graz, übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Erratische Gesteine des galizischen Diluviums."

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Otto Stapf, Privatdocenten der k. k. Universität in Wien, mit der Aufschrift vor: „Kritische Bemerkungen zur Flora des Orientes."

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Allgemeine Sätze über die elektrostatische Induction."

Herr Dr. Rudolf Benedikt, Privatdocent und Adjunct an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht folgende zwei Arbeiten aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie dieser Hochschule:

1. „Zur qualitativen Bestimmung von Methoxyl," von R. Benedikt und A. Grüssner.
2. „Über die Zusammensetzung der festen Fette des Thier- und Pflanzenreiches," von R. Benedikt und K. Hazura.

Studien über die schleimige Gährung

von

Dr. phil. Ernst Kramer.

I.

Gewisse zuckerhaltige Flüssigkeiten, wie: Runkelrüben-, Möhren-, und Zwiebelsaft, mit Zucker versetztes Reis-, Gerste- und Amylumwasser, mehr weniger verdünnte, stickstoffhaltige Substanzen und die nothwendigen Mineralstoffe enthaltende Lösungen von Saccharose, Dextrose und Invertzucker, ferner junger alkoholarmer Weisswein, sowie auch Bier und Milch u. s. w. erleiden unter gewissen Umständen in Folge der Einwirkung bestimmter Mikro-Organismen eigenthümliche Veränderungen, die sich schon äusserlich durch ein Schleimigwerden der Flüssigkeiten kundgeben. Daher hat man diese seit langer Zeit bekannten an und für sich doch verschiedenen Vorgänge unter der Bezeichnung „schleimige Gährung“ zusammengefasst. Eine präcise Definition der schleimigen Gährung ist vorderhand noch nicht aufgestellt worden, sondern man findet selbst in den neuesten und hervorragendsten Werken über Chemie — ich erlaube mir hier nur das ausführliche Werk von Ladenburg[1] zu erwähnen — diesen Gegenstand ziemlich kurz und ausweichend behandelt. Zumeist begnügt man sich mit der Andeutung, dass häufig mit der Bildung von Milchsäure und Buttersäure Verdickung und Schleimigwerden der Flüssigkeiten Hand in Hand gehen und dass hiebei in den meisten Fällen zwei Processe zu unterscheiden sind, und zwar die Bildung der genannten Organismen und die

[1] „Handwörterbuch der Chemie“ von Prof. Dr. Ladenburg, Breslau 1887, IV. Bd., S. 292.

Zersetzung des Kohlenhydrates unter Bildung von Mannit, Gummisubstanzen, Milchsäure u. s. w.

Mit der Untersuchung der schleimigen Gährung, welche bekanntlich seit langer Zeit die Aufmerksamkeit hervorragender Forscher an sich gezogen hat, beschäftigten sich zu allererst Braconnot[1] und François[2], späterhin Desfosse[3], Pelouze und Jules Gay-Lussac[4], sodann Kircher[5], Boutron-Charlard[6], Tilley und Maclogan[7] und zuletzt auch Pasteur[8].

Alle diese Untersuchungen, mit Ausnahme der Pasteur'schen, welche bereits vor dem Jahre 1841 ausgeführt worden sind, haben kaum einen besonderen wissenschaftlichen Werth, und es würde zu weit führen, wenn man dieselben eingehender besprechen wollte. Nur so viel sei erwähnt, dass vor der Veröffentlichung der diesbezüglichen Pasteur'schen Untersuchungen, insbesondere über das Zähewerden des Weines, sehr verschiedene Theorien aufgestellt worden sind. So wurde man durch die Ähnlichkeit des stark zähen Weines mit Eiweiss veranlasst, die Ursache des Zähewerdens einem zu grossen Gehalt des Weines an Eiweiss zuzuschreiben. Da beim Schütteln von zähem Wein in einer zugehaltenen Flasche in den meisten Fällen ziemlich starker Druck im Innern der Flasche und eine bedeutende Gasentwicklung beim Öffnen der letzteren beobachtet wird, nahm man auch an, dass eine Art Verbindung von Eiweiss mit Kohlensäure das Zähewerden bedinge. Diese Theorie sei jedoch nur aus historischem Interesse in Kürze erwähnt.

Nach Untersuchungen von Pasteur über die schleimige Gährung wird dieselbe durch eine besondere Hefe, welche auf Traubenzucker oder vorher modificirten Rohrzucker einwirkt und dieselben in eine Art Gummi oder Dextrin, Mannit und

[1] Ann. de chimie et de phys., 1813, LXXXVI, 97.
[2] Ibidem, 1829, XLVI, 212.
[3] Journal de Pharmacie, XV, 604.
[4] Ann. de chimie et de phys., 1833. LII, 410.
[5] Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXI, 337.
[6] Comptes rendus, 1841, XII, 708.
[7] Philos. Magaz., 1846, XXVIII, 12.
[8] Bulletin de la Société chimique, 1861, 30.

Kohlensäure spaltet, hervorgerufen. Die alleinigen constanten Producte dieses Processes wären Gummi, Mannit und Kohlensäure. Während die nicht selten gleichzeitig auftretende Milchsäure, Buttersäure und das Wasserstoffgas als Producte anderer Gährungen, die durch andere Hefearten hervorgerufen werden, aufzufassen sind.

Ein besonderes Ferment, welches in zuckerhaltigen Lösungen, denen es zugesetzt wird, die schleimige Gährung hervorruft, hat zuerst Péligot[1] erwähnt, worauf späterhin Pasteur die Beobachtung machte, dass dieses Ferment aus kleinen Kügelchen von 0·0012 bis 0·0014 *mm* Durchmesser, die rosenkranzartig aneinander gereiht sind, besteht. Werden nun diese Kügelchen in eine zuckerhaltige Flüssigkeit, welche nebstdem stickstoffhaltige und mineralische Substanzen enthält, gebracht, dann tritt immer schleimige Gährung ein. Nach Pasteur erhält man somit aus 100 Theilen Zucker ungefähr 51·09 Gewichtstheile Mannit und 45·50 Theile Gummi und nebstdem soll sich auch Kohlensäure entwickeln. Hiefür stellt nun Pasteur folgende Formel auf:

$$25(C_{12}H_{22}O_{11}) + 25(H_2O) = 12\underbrace{(C_{12}H_{20}O_{10})}_{\text{Gummi}} +$$

$$24\overbrace{(C_6\,H_{14}\,O_6)}^{\text{Mannit}} + 12(CO_2) + 12(H_2O).$$

Aus 100 Gewichtstheilen Zucker sollen sich demnach nebst den oben angeführten Mengen von Gummi und Mannit 6·18 Gewichtstheile Kohlensäure bilden. Diese Gleichung schien jedoch Pasteur nicht für ganz richtig gehalten zu haben, da er bemerkt, dass bei einzelnen schleimigen Gährungen Gummi in grösseren Mengen entsteht als Mannit und soll in diesen Fällen grössere und auch anders gestaltete Kügelchen in den Flüssigkeiten gefunden haben. Daher hält er die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass bei diesen letztgenannten Gährungsformen der Zucker nur in Gummi umgesetzt wird, ohne dass gleichzeitig Mannit entstehen würde.

---

[1] Dumas, Traité de chimie, 1843, VI, 335.

Monoyer[1] hingegen ist der Ansicht, dass die Bildung von Mannit und Gummi durch zwei ganz von einander unabhängige und neben einander verlaufende Processe vor sich geht. Dafür stellt er folgende Formel auf:

$$13\,(C_{12}H_{24}O_{12}) + 12\,(H_2O) = 24\,\underbrace{(C_6H_{14}O_6)}_{\text{Mannit}} + 12(CO_2)$$

und

$$12\,(C_{12}H_{24}O_{12}) = 12\,\underbrace{(C_{12}\,H_{20}\,O_{10})}_{\text{Gummi}} + 24\,(H_2O).$$

Die Richtigkeit dieser Annahme würde sich dadurch erweisen lassen, wenn es gelingen würde, beide Fermente von einander zu trennen und jedes für sich wirken zu lassen, was bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Nach Béchamp[2] soll sich constant eine Gummiart bilden, die er mit dem Namen „Viscose" belegt hat; dabei soll auch Mannit und CO_2 auftreten. Die Viscose ist in kaltem Wasser löslich und wird durch Alkohol gefällt; sie zeigt eine Zusammensetzung wie Stärke und ein Drehungsvermögen ähnlich demjenigen der löslichen Stärke, die Fehling'sche Lösung wird von derselben nicht reducirt. Als Ursache des Schleimigwerdens führt Béchamp jenen 0·2 μ grossen und sich vorzugsweise in Ketten lagernden *Micrococcus* an, den vorher Pasteur beobachtet und beschrieben hat. Béchamp nennt ihn „*Micrococcus viscosus*". Über Morphologie und Culturmerkmale dieses Micrococcus ist Näheres nichts bekannt.

Schmidt-Mülheim[3] vermuthet, dass bei der schleimigen Gährung des Weines eigentlich zwei Gährungen neben einander verlaufen, die eine, welche Mannit und CO_2 producirt, und eine zweite, durch welche die schleimige Substanz entsteht. Seine Ansicht stimmt somit mit der oben angeführten Monoyer'schen überein. Die Bildung der schleimigen Substanz allein, ohne gleichzeitige Production von CO_2 und Mannit, beobachtete Schmidt-Mülheim bei der sogenannten fadenziehenden

[1] Thèse pour le doctorat en Médécine, Strasbourg 1862.
[2] Compt. rend., Band 93.
[3] Pflüger's Archiv für die ges. Physiologie. 1882. Bd. 27, S. 490.

Milch unter dem Einflusse des oben angeführten *Micrococcus viscosus.* Diese Gährung wirkt nachweislich auf den Milchzucker, eventuell auch auf Rohrzucker, Traubenzucker und Mannit. Die bei der Gährung gebildete schleimige Substanz wird durch Alkohol gefällt und liefert einen klebrigen Niederschlag, der in Wasser nur wenig, jedoch stark in Kalilauge quillt, durch Jodjodkalium braun gefärbt wird und die Fehling'sche Lösung reducirt. Alle diese Gährungsformen verlaufen am besten bei einer Temperatur von 30 bis 40° C.

Ausser den hier angeführten Formen der schleimigen Gährung wäre weiters das Schleimigwerden des Zuckerrübensaftes und der Melasse, wie solche oft in Zuckerfabriken auftritt und für dieselben sehr verderblich werden kann, zu erwähnen. Als Ursache dieses Schleimigwerdens ist von Cienkowski[1] und van Tieghem[2] ein Pilz erkannt worden, welcher „*Leuconostoc mesenterioïdes*"[3] benannt wurde. Derselbe bildet Kokkenketten, die mit einer dicken zähen Gallerthülle umgeben sind, wobei durch Vereinigung zahlreicher Ketten schliesslich grosse compacte Gallertmassen entstehen. Dieser Pilz entwickelt sich an der Oberfläche von Mohrrüben- und Zuckerrübenscheiben in Form von dicken und massigen Gallertkuchen von nahezu knorpeliger Consistenz. Weiters gedeiht er in Rohrzucker- und Traubenzuckerlösungen, denen Phosphate und Nitrate zugesetzt sind. Der Rohrzucker wird dabei zunächst in Glykose umgesetzt. Wenn die Nährlösungen der Erschöpfung nahe sind, stirbt die Mehrzahl der Pilzzellen ab, einige aber, die etwas grösser, stärker lichtbrechend und derbwandiger erscheinen, bleiben als Arthrosporen bestehen und wachsen in frischer Nährlösung wieder zu neuen Kokkenketten heran.

Die Substanz der dicken zähen Gallerthülle ist von Scheibler[4] als „Dextran" benannt und der ganze Vorgang als „Dextrangährung" bezeichnet worden. Über das Wachsthum des *Leuconostoc mesenterioïdes* auf den übrigen festen Nährböden

[1] Die Gallertbildungen des Zuckerrübensaftes. Charkow 1878.
[2] *Leuconostoc mesenterioïdes*, Ann. d. sc. nat. 6. ser. Bd. 7.
[3] Sur la gomme de sucrerie. Ibidem.
[4] Chem. Central-Blatt 1875. S. 164.

(Gelatine und Agar-Agar) ist noch nichts Näheres bekannt. Diese Gallerte zeigt sich nach Scheibler hauptsächlich nur bei Verarbeitung unreifer Rüben und tritt in diesem Falle besonders stark zu Anfang der Campagne auf, nimmt im Verlaufe derselben ab, so dass sie nahezu verschwindet, tritt aber mitunter gegen das Ende der Campagne oder bei Beginn des Frühjahrs wieder mit erneuter Stärke auf. Zur Darstellung des Dextrans hat Scheibler die Gallerte längere Zeit mit Kalkmilch gekocht, wobei sich dieselbe grösstentheils gelöst hat. Nachdem aus dem Filtrat der überschüssige Kalk durch Kohlensäure ausgefällt und der kohlensauere Kalk abfiltrirt worden ist, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade concentrirt, mit Salzsäure gesättiget und das Gummi (Dextran) in Form eines schleimigen, fadenziehenden Gerinnsels durch Alkohol gefällt und sodann durch wiederholtes Auflösen und fractionirtes Fällen gereinigt.

Das reine Dextran ist ein weisser, amorpher, leicht in Wasser zu einer klebrigen Flüssigkeit löslicher Körper. Durch Alkohol wird es aus dieser Lösung als eine elastische und fadenziehende Masse gefällt. Die wässerige Lösung besitzt einen faden Geschmack und ist gegen Lakmus indifferent.

Durch das Verhalten gegen Lakmus, durch die Umbildung desselben durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker, durch die Natur der Oxydationsproducte und endlich durch das optische Verhalten unterscheidet sich nach Scheibler das Dextran auf das Bestimmteste von der ebenfalls in den Rüben vorkommenden Arabinsäure.

Das gleiche Gummi kann auch nach Scheibler[1] unter dem Einflusse einer besonderen Gährung aus dem Rübensafte auf Kosten des Zuckers gebildet werden. Überlässt man Rübensaft sich selbst, so wird er nach einiger Zeit schleimig und fadenziehend, bei weiterem Stehen verflüchtigt er sich wieder, und es tritt eine mehr oder minder rasch verlaufende Gährung ein, welche man als die schleimige, Milchsäure- oder Mannitgährung bezeichnet, und bei welcher sich Kohlensäure und Wasserstoff entwickelt. Hat die Gährung ihr Ende erreicht, so findet man darin das durch Alkohol fällbare Gummi.

[1] Berichte der Deutschen chem. Ges. 6. Bd. S. 621.

Dieses Gährungsgummi oder Dextran soll nach A. Bruening[1] auch identisch mit jenem Gummi sein, welches bei der Milchsäuregährung neben Milchsäure, Mannit und anderen Substanzen entstehen soll.

Ausser dem hier angeführten *Leuconostoc mesenterioïdes* kennen wir noch einen weiteren Mikro-Organismus, welcher in der Lage ist, im Zuckerrübensafte eine schleimige Gährung hervorzurufen und diess ist der *Ascococcus Billrothii.*[2] Derselbe wurde zuerst von Billroth auf faulem Fleischwasser und dann von Cohn auf gewöhnlicher Nährlösung beobachtet. Derselbe entwickelt auf Rübenscheiben eine weissgrünliche Schleimmasse und im Zuckerrübensafte eine schleimige Gährung. Derselbe bildet kugelige kleine Zellen (Mikrokokken) zu eigenthümlichen Colonien vereinigt. Auf der Oberfläche der Nährlösungen erscheint er als rahmartige Haut, in welcher sich zahlreiche Körperchen von kugeligem oder ovalem Umriss schon makroskopisch unterscheiden lassen. Jedes solche Körperchen zeigt sich unter dem Mikroskop aus einer 10 bis 15 μ dicken, gallertartig-knorpligen, äusserst resistenten Hülle bestehend, in welcher ein oder mehrere kugelige Einschlüsse von 20 bis 70 und mehr μ Durchmesser, die aus dicht aneinander gelagerten Kugelbacterien zusammengesetzt sind, eingelagert sind. Über die Producte der durch den *Ascococcus Billrothii* Cohn im Zuckerrübensafte hervorgerufenen schleimigen Gährung ist noch nichts Näheres bekannt.

Schliesslich sei noch ein Mikro-Organismus erwähnt, nämlich *Bacillus Polymyxa (Clostridium polymyxa)* Prazmowski[3] welche auch eine Art schleimiger Gährung hervorrufen soll. Vornehmlich soll derselbe auf gekochten Zuckerrübenscheiben Gallertmassen von grosser Ausdehnung und knorpliger Consistenz, ähnlich wie *Leuconostoc mesenterioïdes* Prazm. und *Ascococcus Billrothii* Cohn, bilden. Auf der Oberfläche von Nährlösungen erzeugt er eine Kahmhaut. In Grösse, Gestalt und Entwicklung ist derselbe

---

[1] Annalen d. Chemie und Pharmacie. 104. Bd. S. 191.

[2] Citirt nach Dr. C. Flüge „Die Mikro-Organismen". Leipzig 1886, S. 184.

[3] Untersuchungen über die Entwicklungsgeschi[illegible] wirkung einiger Bacterien. Leipzig 1880.

dem *Bacillus butyricus*, in dessen Begleitung er nicht selten vorkommt, ganz ähnlich. Bei Sauerstoffmangel veranlasst derselbe bei Aufgüssen von Kartoffeln, Lupinensamen u. s. w. eine intensive Gährung, deren Qualität noch nicht bekannt ist.

Aus dem Angeführten dürfte ersichtlich sein, dass die Vorgänge der schleimigen Gährung im weiteren Sinne des Wortes verschiedenartiger Natur sind und dass diess, was uns über dieselben bekannt sind, ausserordentlich grosse Lücken aufweist. Abgesehen von *Leuconostoc mesenterioïdes*, *Ascococcus Billrothii* und *Clostridium Polymyxa*, welche Schleimmassen gallertartig-knorpliger Structur erzeugen können, führt man alle anderen Vorgänge der schleimigen Gährung, wie jene des Weines, der Bierwürze, der Milch, des Möhren-, Rüben- und Zwiebelsaftes, der verschiedenartigen Zuckerlösungen u. s. w. auf die Wirkung des *Micrococcus viscosus* zurück. Wenn man bedenkt, wie verschiedenartiger chemischer Natur die hier angeführten Flüssigkeiten sind, dass der Wein die Dextrose, die Bierwürze die Maltose, die Milch die Lactose, der Rübensaft die Saccharose und andere Fruchtsäfte die Lävulose als jenes Kohlehydrat, das in eine schleimige Gährung übergehen kann, enthalten und dass weiters nach Schmidt-Mülheim[1] selbst Mannit in die schleimige Gährung übergehen kann, wenn man fernerhin den Umstand berücksichtigt, dass einige der genannten Lösungen stark sauer, andere neutral oder auch amphother wie die Milch reagiren, so drängt sich unwillkürlich der Zweifel auf, dass das Schleimigwerden derselben kaum durch einen und denselben Mikro-Organismus hervorgerufen werden kann; sondern dass hiebei verschiedene specifische Organismen thätig sein müssen. Diese Ansicht wird auch dadurch unterstützt, dass es sehr unwahrscheinlich erscheint, dass ein und derselbe Mikro-Organismus das eine Mal, wie z. B. beim Schleimigwerden des Weines, Gummi, Mannit und CO_2, dass andere Mal, wie z. B. bei der schleimigen Milch, nur Gummi, ohne gleichzeitiges Auftreten von Mannit und CO_2 erzeugen könnte. Übrigens sprach seinerzeit schon Pasteur[2] die Vermuthung aus, dass hiebei zwei verschiedene Mikro-Organismen

[1] Pflüger's Archiv. 1882. 27. Bd. S. 490.

[2] Etudes sur le vin etc. Paris 1866.

wirksam sein könnten. Auch Josef Bersch [1] will im zähegewordenen Wein nebst einer Unzahl äusserst kleiner kugelförmiger Zellen stets auch andere beobachtet haben, welche ebenfalls eine vollständige Kugelform besitzen, aber von drei bis vier Mal grösserem Durchmesser sind als jene.

Wenn wir noch die bereits erwähnte Ansicht einiger Forscher, dass bei der schleimigen Gährung zuweilen neben Gummi, Mannit und CO_2 auch Milchsäure, Buttersäure und Wasserstoff auftreten kann, zu dem bereits Gesagten anführen, so dürfte wohl daraus ersichtlich sein, dass die Ansichten über die Vorgänge der schleimigen Gährung derart divergiren, wie kaum über eine zweite Frage aus dem Gebiete der Gährungschemie, und somit die Klarstellung dieser thatsächlich noch in ein Dunkel gehüllten Vorgänge als eine Nothwendigkeit herantritt.

II.

Auf Grund der obigen Ausführungen erschien mir die Frage über die schleimige Gährung nicht nur vom rein wissenschaftlichen, sondern auch vom praktischen, d. h. landwirtschaftlich-technischen Standpunkte derart interessant, dass ich es unternahm, über dieselbe eine Reihe von Untersuchungen anzustellen.

Hiebei sei bemerkt, dass die vorliegende Arbeit nicht etwa als abgeschlossen zu betrachten, sondern nur als eine vorläufige, vielleicht etwas ausführliche Mittheilung über eine Reihe von Versuchen, die noch fortgesetzt werden, anzusehen ist.

Ich werde mir daher erlauben, in diesem Abschnitte die verschiedenen, über die schleimige Gährung bisher von mir ausgeführten Untersuchungen anzuführen, im folgenden, d. h. im dritten Abschnitte aber die dabei erzielten Resultate in Kürze zusammenzufassen.

Selbstverständlich kann diese Frage nur vom bacteriologischen und chemischen Standpunkte gelöst werden, daher löst sich diese Arbeit von selbst in zwei Theile auf, nämlich in den bacteriologischen und den chemischen Theil.

Dabei erlaube ich mir anzuführen, dass ich den bacteriologischen Theil im botanisch-physiologischen Institute, den

[1] Die Krankheiten des Weines. Wien 1878, S. 35.

iemischen Theil hingegen im chemischen Institute der königchen Universität in Agram ausgeführt habe. Bei dieser Gelegenit erachte ich als angenehme Pflicht, dem Vorstande des tanisch-physiologischen Institutes, Prof. Dr. A. Heinz, nicht ir für die bereitwilligste Überlassung aller nöthigen Behelfe, ndern auch für seine Mühe, welcher sich derselbe dadurch iterzog, dass er alle meine mikroskopischen Dauerpräparate egen 150 an der Zahl) nochmals überprüfte, meinen verndlichsten Dank auszusprechen. Gleichfalls fühle ich mich m Herrn Prof. Dr. G. Janeček, Vorstande des chemischen stituts an der Universtät in Agram, für mehrere für mich hr werthvoll gewesene Andeutungen zum grössten Danke verlichtet.

Nun wollen wir zu den bacteriologischen Untersuchungen bergehen.

Es sei gleich eingangs bemerkt, dass ich mich bei den voregenden Arbeiten eines C. Zeiss'schen Mikroskopes mit dem genannten „apochromatischen" Objective (Apertur 1·30) und em Abbé'schen Beleuchtungsapparate bedient habe. Die zu ntersuchenden Flüssigkeiten wurden mit Hilfe einer Platin-Öse if die Deckgläschen gebracht, auf denselben nach Thunlichkeit in vertheilt und sodann an der Luft getrocknet. Nach dem Ausockuen wurden die Deckgläschen behufs Tödtung der Bacterien der üblichen Weise dreimal durch eine Spiritusflamme gezogen id sodann mit Gentiana-Violett gefärbt. Nach abermaliger Ausocknung wurden dieselben auf die Objectgläser in Canadaalsam eingelegt. Auf das Deckglas wurde sodann ein Tropfen edernöl gebracht, die Linse des „Apochromaten" in dasselbe taucht und sonach die Präparate betrachtet.

Bei den vorliegenden Untersuchungen über die schleimige ährung ging ich von der Hervorrufung der schleimigen Gährung Safte der Mohrrübe *(Daucus Carota* L.) aus. Der Möhrensaft irde aus dem Grunde als Ausgangspunkt gewählt, da derselbe hneller, wie kaum eine zweite Flüssigkeit in schleimige ährung übergeht.

Zu dem Behufe wurden gut gereinigte Möhren fein zerrieben id ausgepresst. Der ausgepresste Saft wurde sodann gut aufkocht und von dem sich dabei ausgeschiedenen gelben Farb-

stoffe, Eiweissstoffen u. s. w. durch Filtration befreit. Nach durchgeführter Filtration wurde derselbe in kleinere Erlenmeier'sche Kolben gefüllt, mit Watte gut verschlossen und sodann bei einer Zimmertemperatur von 18 bis 23° C. sich selbst überlassen.

Nach 24 Stunden trat bereits die schleimige Gährung ein, nach 48 Stunden war sie in der lebhaftesten Entwicklung begriffen, hat sodann nach circa 36 Stunden den Höhepunkt erreicht und nahm dann verhältnismässig rasch ab. Dabei verdickte sich der vorher ziemlich klare und dünnflüssige Möhrensaft in den ersten 48 bis 36 Stunden syrupartig, späterhin fing er an leichtflüssig zu werden und eine weisse schleimige Substanz, die in lange Fäden ausgezogen werden konnte, am Boden des Gefässes abzusetzen.

Nun wurde der Möhrensaft sowohl zu Beginn der Gährung, als auch gegen Schluss derselben in jedem einzelnen Kolben mikroskopisch auf die vorher beschriebene Art und Weise untersucht. Das Gleiche geschah auch mit dem weissen und zähen Bodensatze. Die Untersuchung ergab das Resultat, dass sich in allen Kölbchen, nämlich im Möhrensafte, in Folge der schleimigen Gährung eine Unzahl gleichartiger Mikro-Organismen entwickelt hat. Gleichfalls bestand der Bodensatz nur aus diesen Mikro-Organismen, die ziemlich dicht aneinander standen und nur von einer durchsichtigen, nicht tingirten Substanz von einander getrennt erschienen. Vorläufig wollen wir von der Beschreibung dieser Organismen, auf welche wir späterhin ausführlich zu sprechen kommen wollen, absehen. Nachdem nun der ursprüngliche, gleich nach der Auskochung untersuchte Saft nicht einmal eine Spur von Mikro-Organismen enthielt, bei Eintritt der Gährung aber dieselben massenhaft sich zu entwickeln begannen, so liegt wohl nichts näher, dass ihre Keime bei dem Umstande, dass die Gährung unter solidem Watteverschlusse vor sich ging, nur während der Filtration, die eine gute Stunde in Anspruch nahm, in die Flüssigkeit gelangen konnten. Wenn auch unter dem Mikroskope der Schleim nur gleichartige Mikro-Organismen zu enthalten schien, so konnte derselbe doch nicht als eine Reincultur dieser Organismen betrachtet werden: da es mit Bestimmtheit angenommen werden muss, dass
Filtration nebst diesen auch andere Mikro-O

Saft gekommen sein mussten. Thatsächlich trat in den meisten Kölbchen, die während des Verlaufes der schleimigen Gährung nicht geöffnet wurden, nach Aufhören dieser Gährung zuerst Milchsäure- und sodann Buttersäurebildung auf, und es konnte in der Flüssigkeit mit Leichtigkeit der *Bacillus acid. lactici* Hueppe und der *Bacillus butyricus* Hueppe, sowie ein ziemlich starkes Auftreten von *Saccharomyces ellipsoideus* beobachtet werden. Die in manchen Lehrbüchern der Chemie vertretene Ansicht, dass sich bei der schleimigen Gährung nebst Gummi, Mannit und CO_2 auch Milch- und Buttersäure bilden solle, dürfte wohl nur auf diesen Umstand zurückzuführen sein.

Es entstand nun die Hauptaufgabe, jenen Mikro-Organismus, von dem vermuthet wurde, dass er die schleimige Gährung hervorrufen könnte, aus diesem Gemenge zu isoliren, d. h. ihn in Reincultur zu erhalten.

Dies wurde jedoch mit einigen Schwierigkeiten verbunden; denn auf festen, durchsichtigen, normalen Nährböden als Agar-Agar und Gelatine konnte derselbe durch wiederholte Versuche nicht zur Entwicklung gebracht werden. Deshalb wurde vorläufig folgender Ausweg angewendet: Es wurden einige kleinere und ganze Stücke von Möhren *(Daucus Carota* L.) genommen; dieselben wurden zuerst durch kräftiges wiederholtes Bürsten mit Wasser gereinigt, sodann wurden sie, um eine endgiltige Vernichtung der anhaftenden Keime zu bewirken, auf eine Stunde in eine 1 pro mille-Sublimatlösung gelegt. Nach dieser Manipulation wurden dieselben in einem Koch'schen Dampfkoch-Apparate nahezu eine Stunde lang gekocht, sodann noch ganz heiss auf eine horizontale, gut sterilisirte Glasplatte gebracht und sogleich mit einer ebenfalls sterilisirten Glasglocke bedeckt. Nachdem sich die Möhren einigermassen abgekühlt haben, wurden sie mit drei Fingern der linken, vorher in einer 1 pro mille-Sublimatlösung getauchten Hand erfasst und mit Hilfe eines vorher geglühten und wieder abgekühlten Messers der Länge nach durchschnitten. Die halbirten Möhrenhälften wurden nach üblicher Methode in die sogenannten „feuchten Kammern" zu je zwei Stück gebracht und sodann geimpft. Der Impfstoff wurde einem Kölbchen entnommen, in welchem der Möhrensaft kaum erst in die schleimige Gährung übergegangen ist, und dies aus dem Grunde, da ich

durch Versuche feststellen konnte, dass im ersten Stadium der schleimigen Gährung jene Mikro-Organismen, welche dieselbe hervorrufen, alle anderen Mikro-Organismen, welche sich darin vorfinden, im erheblichsten Masse zurückdrängen. Die Impfung wurde mit Hilfe einer gut sterilisirten Platin-Öse vorgenommen und es wurde das Impfmaterial durch sorgfältiges Ausstreichen und Verreiben in möglichst gleichmässiger Weise in der Mitte der Schnittoberfläche vertheilt.

Bereits nach 24 Stunden trat an den Möhren die schleimige Gährung ein und machte sich dadurch bemerkbar, dass der bestrichene Theil der Schnittflächen glänzend erschien. Nach weiteren 24 Stunden sammelte sich an denselben eine bedeutende Menge eines klaren, durchsichtigen und zäheflüssigen, jedoch nicht gallertartigen Schleimes an. Mit einer geringen Menge dieses Schleimes, welche mit Hilfe einer sterilisirten Platin-Öse entnommen wurde, sind sodann noch einige Möhrenstücke, die auf die vorher beschriebene Art und Weise präparirt und in „feuchte Kammern" gebracht wurden, nach der üblichen Methode bestrichen worden. Auch auf diesen Möhren trat bereits nach 24 Stunden in ganz derselben Art und Weise, wie auf den ersteren, die Schleimbildung auf.

Nun galt es, zweierlei Fragen zu beantworten. Erstens sind die an den Möhrenhälften die Schleimbildung verursachenden Mikro-Organismen identisch mit jenen, welche auch im Möhrensafte die schleimige Gährung hervorrufen? und zweitens haben wir es im vorliegenden Falle bereits mit Reinculturen zu thun?

Behufs Beantwortung der ersten Frage wurde frisch bereiteter, abgekochter und filtrirter Möhrensaft in Reagensgläser zu zwei Dritteln ihres Inhaltes gefüllt, mit dem üblichen Watteverschluss versehen und sodann durch eine Stunde im Koch'schen Dampfkoch-Apparate gekocht. Nach Beendigung dieser Manipulation wurde der auf die eben beschriebene Art und Weise sterilisirte Saft mit dem sich an den Möhrenscheiben gebildeten Schleime geimpft.

Thatsächlich trat in allen geimpften Reagensgläsern die schleimige Gährung schon nach 24 Stunden ein, während der

Saft in den nicht geimpften Reagensgläsern wochenlang absolut keine Veränderung zeigte.

Der Schleim der Möhrenscheiben sowohl, als auch jener in den geimpften Reagensgläsern wurde nach der oben beschriebenen Methode mikroskopisch untersucht und es wurde in demselben in allen Fällen ein massenhaftes Auftreten ganz specifischer und gleichwerthiger Mikro-Organismen constatirt. Daher unterlag es keinem Zweifel, dass man es in den vorliegenden Fällen mit Reinculturen zu thun hatte; denn von anderweitigen Mikro-Organismen, wie dem *Bacillus butyricus*, *Bacillus acid. lactici*, den Saccharomyceten u. s. w. wurde nicht in einem einzigen der zahlreich hergestellten Präparate eine Spur vorgefunden. Diese Thatsache hat sich späterhin von selbst bestätigt, da die Möhrenculturen, die sorgfältig in den „feuchten Kammern" durch mehr als sechs Wochen verschlossen wurden, während dieser ganzen Zeit sich vollkommen rein erhalten haben, der Schleim blieb klar, bis er schliesslich sammt den Möhrenscheiben eintrocknete und dieselben dabei keine Veränderung und Zersetzung an den Tag legten.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass diese Mikro-Organismen nichts Anderes als Bacterien, und zwar Stäbchenbacterien sind, welche eine Dicke von 1 μ und eine durchschnittliche Länge von 2·5 bis 4 μ besitzen. Der Möhrensaft scheint ihnen als Nährlösung ausserordentlich gut zu entsprechen. Ist die schleimige Gährung in demselben in vollen Gange und wird der Saft gar nicht geschüttelt, sondern nach Thunlichkeit ruhig stehen gelassen, so entwickeln sie sich zu Ketten, die auch bis zu 50 Stäbchen zählen können. Die Stäbchen sind nicht ganz genau rechteckig, sondern an beiden Enden schwach abgerundet. In ihrem ersten Entwicklungsstadium, insbesondere wenn sie an den Enden der Ketten abgeschnürt werden, besitzen sie mehr weniger eine rundliche Form, so dass die Länge des Längsdurchmessers jene des Querdurchmessers kaum merkbar übertrifft. In den späteren Entwicklungsstadien verlängern sie sich beträchtlich. Ist die schleimige Gährung im Möhrensafte bereits soweit vorgeschritten, dass ein grosser Theil des gebildeten Schleimes zu Boden gefallen ist, dann können Ketten nicht mehr beobachtet werden, sondern man findet die Stäbchen zumeist ein-

zeln, oder zu zweien, oder höchstens zu dreien vereinigt. Die Vereinigung zweier solcher Stäbchen hat gewöhnlich eine bisquitförmige Gestalt.

Im „hängenden" Tropfen konnte eine Eigenbewegung nicht, wohl aber mit Leichtigkeit die sogenannte Brown'sche Molecularbewegung, beobachtet werden. Auch erschien es bei einer 1010-fachen Vergrösserung (Zeiss F. Ocular 4), als ob die Stäbchen mit einem schwachlichtbrechenden Hofe umgeben wären. Ob aber dieses auf eine Verquellung der äusseren Schichten der Membrane zurückzuführen ist, kann ich vorläufig mit Bestimmtheit nicht behaupten.

Es trat nun die wichtige Frage heran: Ist dieser Bacillus fähig, ausser im Möhrensafte auch in anderen Flüssigkeiten die schleimige Gährung hervorzurufen? Behufs Beantwortung dieser Frage wurden nun der Reihe nach folgende Flüssigkeiten mit den Möhrenculturen geimpft, und zwar:

1. Eine 10%ige Lösung von Saccharose ohne jede Beigabe mineralischer und stickstoffhältiger Substanzen.

2. Eine 10%ige Lösung von Saccharose, welche mit einigen Tropfen von phosphorsaurem Kali und circa einem halben Procent Pepton versetzt wurde.

3. Eine 10%ige Lösung von Saccharose, welcher einige Tropfen phosphorsauren Kali und 1% weinsaures Ammoniak beigegeben wurde.

4. Eine 10%ige Lösung von Saccharose, der eine geringe Menge Pflanzenasche (etwa 0·20%) nebst 0·8% Pepton versetzt wurde.

5. Eine Abkochung von Gerste, die soweit mit Wasser verdünnt worden ist, dass sie noch durch gewöhnliches Filtrirpapier filtrirt werden konnte und welcher beiläufig 4% Saccharose zugegeben worden sind.

6. Eine auf die gleiche Art und Weise vorbereitete und mit 4% Saccharose versetzte Reisabkochung.

7. Eine ebenso bereitete und mit 4% Saccharose versetzte Weizenabkochung.

8. Abgekochter und sodann filtrirter Saft von Zuckerrüben.

9. Abgekochter, mit Wasser verdünnter und sodann filtrirter Saft von Zwiebeln.

10. Frisch bereiteter und filtrirter Weinmost.

11. Eine beiläufig 10%ige mit den nöthigen Mineralstoffen und 0·5% Pepton versetzte Lösung von Glykose.

12. Eine 10%ige mit Mineralstoffen und 0·5% Pepton versetzte Lösung von Milchzucker.

13. Eine 10%ige mit Mineralstoffen und 0·5% Pepton versetzte Lösung von Mannit.

14. Eine 5%ige Lösung von Milchzucker, welcher die nöthigen Mineralstoffe und etwas Pepton zugesetzt worden ist.

15. Eine 5%ige Lösung von Mannit nebst Mineralstoffen und Pepton wie vorher.

16. Junger und schwacher Weisswein.

17. Junger und schwacher Weisswein (anderer Provenienz wie der vorige).

18. Alter und verhältnissmässig schwacher mit 2% Traubenzucker und beiläufig mit 0·5% Pepton versetzter Weisswein.

19. Frische Milch.

Hiebei erlaube ich mir zu bemerken, dass ich noch nachstehende Flüssigkeit gerne geimpft hätte, und zwar Lösungen von Invertzucker, Lävulose, Maltose und die Bierwürze, zu welchen Versuchen ich jedoch vorderhand noch nicht kommen konnte, glaube aber in der nächsten Zeit zur Durchführung derselben gelangen zu können.

Es braucht kaum hervorgehoben werden, dass alle oben angeführten Versuche, nämlich jeder einzelne davon, mindestens doppelt ausgeführt wurden, gewöhnlich wurde aber mit jeder dieser Flüssigkeiten eine ganze Reihe von Impfungen vorgenommen und dieselben so lange fortgesetzt, bis ganz bestimmte und constante Resultate erzielt worden sind.

Die oben angegebenen Flüssigkeiten, also lauter flüssige Nährböden äusserst verschiedener chemischer Zusammensetzung, wurden der Reihe nach theils in kleinere Erlenmeier'sche Kölbchen, theils in Reagensgläser gefüllt, mit den üblichen Watteverschlüssen versehen und sodann durch eine gute Stunde im Koch'schen Dampfkoch-Apparate sterilisirt. Eine Ausnahme hievon machten nur die Weissweine und die Milch, welche aus

leicht begreiflichen Gründen einer „fractionirten Sterilisation“ unterzogen wurden.

Diese Flüssigkeiten wurden sonach mit den Möhrenculturen des oben beschriebenen Bacillus in der üblichen Weise geimpft und in einem geheizten Locale bei einer Temperatur von 18° bis 23° C. aufgestellt.

Die Resultate dieser Impfungen sind nun Folgende:

Ad. 1. Die Lösungen erhielten sich Monate lang ganz klar, eine schleimige Gährung konnte unter keinen Umständen in denselben hervorgerufen werden. Ein Beweis, dass sich der obangeführte Bacillus ohne mineralische und stickstoffhältige Substanzen absolut nicht entwickeln kann.

Ad 2. Die schleimige Gährung trat ausnahmslos bereits nach 12 Stunden ein. Nach 36 Stunden wurden die früher leichtflüssigen, klaren Lösungen weiss getrübt und derart dickflüssig, dass sie sich in Fäden ziehen liessen.

Ad 3. Auch hier trat die schleimige Gährung nach guten 12 Stunden ein, die weissliche Färbung und syrupartige Consistenz wurde jedoch erst nach acht Tagen beobachtet.

Ad. 4. Das Schleimigwerden der Lösung ging gerade so, wie bei Versuch 3 vor sich.

Ad 5. Die schleimige Gährung trat auch hier nach 12 Stunden ein und schritt nahezu so rasch weiter, wie bei Versuch 2.

Ad. 6. Das Schleimigwerden entwickelte sich ganz so wie beim vorhergehenden Versuche 5.

Ad 7. Das Schleimigwerden ging genau so vor sich, wie bei Versuch 6.

Ad. 8. Das Schleimigwerden trat nach 12 Stunden ein; der Saft wurde bereits nach 24 Stunden dick.

Ad 9. Ging ebenso wie der Zuckerrübensaft sehr schnell in schleimige Gährung über.

Ad 10. Der Weinmost konnte weder als solcher, noch zur Hälfte mit Wasser verdünnt schleimig gemacht werden. Die genannten Bacillen entwickeln sich nicht in demselben.

Ad 11. Glykose konnte ich bis jetzt in schleimige Gährung, so dass sich dabei ein Schleim gebildet [illegible] bringen, doch können ihre Lösungen dem obangefüh[illegible]

als Nährboden dienen, derselbe kann sich in ihnen gut entwickeln und dabei ziemlich stark vermehren. Ketten bildet er in derselben nicht.

Ad 12. Lösungen von Milchzucker konnten in keinem einzigen Falle schleimig gemacht werden. Der genannte Bacillus kann sich in denselben nicht vermehren.

Ad 13. Auch Lösungen von Mannit konnten in keinem einzigen Falle schleimig gemacht werden.

Ad 14 und 15. Auch auf verdünntere Milchzucker- und Mannitlösungen übte der genannte Bacillus keinen Einfluss aus.

Ad 16 und 17. Junge und schwache Weissweine konnten durch diesen Mikro-Organismus selbst nach monatelangem Stehen nicht schleimig gemacht werden.

Ad 18. Dasselbe war auch mit altem Weissweine der Fall.

Ad 19. Frische Milch ging in keinem einzigen Falle in schleimige Gährung über.

Aus dem Angeführten ist es ersichtlich, dass dieser Bacillus nur in jenen Flüssigkeiten, welche Saccharose und die nöthigen Mineralstoffe und stickstoffhältigen Substanzen enthalten, die schleimige Gährung hervorrufen kann. Ohne Mineralstoffe und Stickstoff-Substanzen ist seine Vermehrung unmöglich und ein Schleimigwerden nicht zu erwarten. In welcher Form den Zuckerlösungen die nöthigen Mineralstoffe und Stickstoff-Substanzen zugesetzt werden, ob als Pflanzenasche und Pepton, oder als Salzlösungen und weinsaueres Ammoniak, eventuell salpetersaueres Kali oder auch als Abkochungen diverser Getreidesamen u. s. w., ist einerlei. Die Saccharose scheint thatsächlich (vielleicht einzig und allein) jenes Kohlehydrat zu sein, welches von diesem Bacillus unter Bildung von CO_2 und Mannit in Schleim umgewandelt wird. Milchzucker wird von demselben nicht in schleimige Gährung gebracht, deshalb ist diess ebensowenig von der Milch zu erwarten. Sterilisirte und geimpfte Milch wurde sowohl bei gewöhnlicher Zimmertemperatur als auch im d'Arsonval'schen Thermostaten bei einer Temperatur von constanten 32° C. Wochen lang stehen gelassen, ohne dass schleimige Gährung eingetreten wäre.

Ähnlich verhält sich auch Mannit. Dextrose scheint ihm zwar als ein nothdürftiger Nährboden dienen zu können, Schleim-

bildung konnte ich jedoch in den Lösungen derselben bis jetzt nicht beobachten. Wie sich derselbe gegenüber der Maltose und Lävulose verhält, konnte ich noch nicht feststellen.

Besonders beachtenswerth erscheint der Umstand, dass sowohl der Traubensaft (Most), als auch der Weisswein, welcher mit diesem Bacillus geimpft worden ist, unter keinen Umständen schleimig gemacht werden konnte. Derselbe wurde Monate lang in Localitäten bei einer Temperatur von 18 bis 23° C. aufbewahrt, er blieb vollkommen klar und unverändert. Auch ein 14tägiges Erwärmen im d'Arsonval'schen Thermostaten auf 32° C. hatte absolut keine Einwirkung zu Gunsten der schleimigen Gährung. Ja noch mehr, in allen diesen Weinen konnte unter dem Mikroskope nicht einmal eine Spur des Impfstoffes aufgefunden, sondern nur im Bodensatze desselben constatirt werden. Es hat den Anschein, als ob dieser Bacillus in den Wein gebracht, nach kurzer Zeit zu Grunde gehen und zu Boden sinken würde.

Diese Vermuthung konnte ich späterhin auch bestätigen. Es erscheint nämlich von Haus aus wenig plausibel, dass ein und dieselbe Bacterienart einmal in einem schwach alkalischen oder neutralen, das anderemal in einem verhältnissmässig stark saueren Nährboden sich gleich gut entwickeln und vermehren könnte. Denn alle vorher angeführten Saccharose-Lösungen, in denen derselbe die schleimige Gährung hervorgerufen hat, reagirten schwach alkalisch oder neutral. Ganz anders verhält es sich mit dem Traubensafte und dem Weine. Beide Flüssigkeiten sind stark sauer, sie weisen einen Gesammt-Säuregehalt von 0·4 bis 0·7 Procent unter normalen Verhältnissen auf.

Um sich nun zu überzeugen, ob dem besagten Bacillus ein mehr weniger saurer Nährboden behagt, oder ihn in seinem Fortkommen gänzlich hindert, wurden folgende Versuche angestellt:

Eine 10%ige mit den nöthigen Mineralstoffen und Pepton versetzte Saccharose-Lösung wurde in zwei Theile getheilt. Der eine Theil wurde einfach nach der üblichen Art und Weise mit dem besagten Bacillus (Möhrencultur) geimpft. Der zweite Theil hingegen in drei Erlenmeier'sche Kölbchen vertheilt, wovon d[illegible] Saccharose-Lösung des einen Kölbchens mit 0·1%, die d[illegible] mit 0·2% und die des dritten mit 0·3% Wein

worden ist. Von jeder dieser drei Lösungen wurden je zwei Reagensgläschen bis zu zwei Drittel ihres Inhaltes gefüllt, mit dem üblichen Watteverschluss versehen und sodann im Koch'schen Dampfkoch-Apparate sterilisirt. Nach Beendigung dieser Manipulation wurden sie mit derselben Möhrencultur, wie dies bei den nicht mit Weinsäure versetzten Saccharose-Lösungen der Fall war, geimpft.

Das Resultat dieser Impfungen war Folgendes:

Die neutralen (nicht mit Weinsäure versetzten) Saccharose-Lösungen gingen bereits nach 12 Stunden in schleimige Gährung über und wurden nach weiteren 24 Stunden nahezu ganz dickflüssig. Von den weinsauren Saccharose-Lösungen ist nach wochenlangem Stehen nicht eine einzige schleimig geworden. Damit ist gewiss ein genügender Beweis erbracht, dass der besagte Bacillus gegen sauere Nährböden ausserordentlich empfindlich ist, denn schon ein Säuregehalt von 0·1% genügt, dass er eine Saccharose-Lösung nicht nur nicht schleimig machen kann, sondern noch mehr, er kann schon bei diesem geringen Säuregehalte nicht in derselben fortkommen. Alle drei genannten saueren Lösungen enthalten, wie es mikroskopisch nachgewiesen wurde, gar keine Bacillen, denn selbst diejenigen, welche durch die Impfung hineingekommen sind, konnten nur im Bodensatze nachgewiesen werden.

Daraus ist wohl einleuchtend, dass ein Mikro-Organismus, welcher schon einen Säuregehalt von 0·1% nicht vertragen kann, wird noch weniger im Weine, welcher selbst die achtfache Säuremenge enthalten kann, fortkommen und etwa noch die schleimige Gährung hervorrufen können.

Das Schleimigwerden des Weines dürfte daher von einem ganz anderen Mikro-Organismus hervorgerufen werden, welcher zu denjenigen wenigen bekannten Bacterien zu zählen sein wird, welche nur auf saueren Nährböden vegetiren können. Bekanntlich kommt die grösste Mehrzahl der Bacterien nur in schwach alkalischen oder neutralen Lösungen gut fort.

Alle bisher vorgeführten Versuche hatten bekanntlich den schleimigen Möhrensaft, respective die durch denselben hervorgerufenen Möhrenculturen zu ihrem Ausgangspunkte.

Es drängt sich nun von selbst die weitere Frage auf: Was geschieht mit Lösungen von Saccharose, denen Mineralstoffe und

Pepton oder aber Abkochungen von Getreidesamen zugesetzt worden sind, ferner mit dem Safte von Zuckerrüben und Zwiebeln, wenn diese Flüssigkeiten kürzere Zeit unverschlossen an der Luft stehen gelassen werden? Werden diese Flüssigkeiten auch in schleimige Gährung übergehen? Was für Mikro-Organismen entwickeln sich in diesem Falle in ihnen?

Behufs Beantwortung dieser Frage wurden folgende Versuche durchgeführt:

Es wurden frische Lösungen von Saccharose, die mit Mineralsubstanzen und Pepton versetzt wurden, ferner Saccharose-Lösungen, denen entweder Abkochungen von Gerste oder von Reis und Weizen beigegeben worden sind, ferner Zuckerrüben- und Zwiebelsaft bereitet. Dieselben wurden sodann gut ausgekocht und filtrirt, die Filtration nahm circa 2 Stunden in Anspruch. Nach beendeter Filtration wurden die Flüssigkeiten sogleich in Erlenmeier'sche Kölbchen gefüllt und bei einer Zimmertemperatur von 18° bis 23° C., nachdem sie vorher mit dem üblichen Watteverschluss versehen worden sind, stehen gelassen. Diese Flüssigkeiten kamen somit durch circa zwei gute Stunden mit der Luft in Berührung.

Nach Verlauf von 12 bis 36 Stunden stellte sich in allen Flüssigkeiten die schleimige Gährung ein. Der Schleim in einem jeden Kölbchen wurde mikroskopisch untersucht und wurden in jedem ausnahmslos grosse Massen jenes 1 μ dicken und 2·5 bis 4 μ langen Bacillus, den wir auch im Möhrensafte angetroffen und oben näher gekennzeichnet haben, vorgefunden.

Behufs Constatirung der Identität dieses Bacillus mit jenem das Schleimigwerden des Möhrensaftes verursachenden, wurde eine Reihe von Gegen-Impfversuchen angestellt. Es wurde nämlich eine grössere Anzahl von mit frisch bereitetem Möhrensaft gefüllten, gut sterilisirten und mit Watte verschlossenen Reagensgläsern geimpft, und zwar je zwei mit dem Schleim der mit Pepton und Mineralstoffen versetzten Saccharose-Lösung, sodann je zwei mit dem Schleim der mit Gerste-, Reis- und Weizen-Abkochungen versezten Lösungen von Saccharose [illegible] lich mit dem Schleim des schleimig geworde[illegible] und Zwiebelsaftes.

Das Resultat dieser Impfungen war, dass nämlich alle mit den Schleimen dieser verschiedenartigen Flüssigkeit geimpften Möhrensäfte in schleimige Gährung schon nach 12 bis 24 Stunden übergingen. Die mikroskopische Untersuchung dieser Schleime ergab das Resultat, dass sich in jedem derselben ausnahmslos massenhaft die oben beschriebenen 1 μ dicken und 2·5 bis 4 μ langen Bacillen entwickelt und das Schleimigwerden verursacht haben.

Einen Micrococcus, wie ihn Pasteur[1] im schleimigen Wein und saccharosehältigen Flüssigkeiten, Schmidt-Mülheim[2] in der fadenziehenden Milch vorgefunden haben will und welcher nach Pasteur aus Kokken, die nur 0·2 μ Durchmesser besitzen und sich vornehmlich in Ketten lagern sollen; jene in der fadenziehenden Milch hingegen nach Schmidt-Mülheim etwa 1 μ im Durchmesser aufweisen und in Rosenkranzketten von 15 und mehr Gliedern vorkommen sollen, habe ich in keiner einzigen schleimigen vorher angeführten zuckerhältigen Flüssigkeit constatiren können.

Dass wir beim Schleimigwerden der saccharosehältigen Flüssigkeiten als Erreger nur mit dem besagten Bacillus zu thun haben, wurde auch durch nachstehend angeführte Wechselimpfungen bewiesen.

So wurde eine die nöthigen Mineralstoffe und Pepton enthaltende Saccharose-Lösung mit schleimigen Rübensaft, ein frisch bereiteter Zuckerrübensaft mit schleimigen Zwiebelsaft, frisch bereiteter Zwiebelsaft mit einer schleimigen mit einer Reisabkochung versetzten Saccharose-Lösung u. s. w. geimpft und in allen Fällen trat ausnahmslos binnen 12 bis 24 Stunden die schleimige Gährung ein.

Dies dürfte wohl als genügender Beweis dienen, dass in allen saccharosehältigen Flüssigkeiten einzig und allein nur der besagte Bacillus die schleimige Gährung hervorrufen kann. Daher erübrigte es nur noch, sein Verhalten gegen verschiedene feste Nährböden festzustellen und zu untersuchen, wie sich derselbe gegenüber dem Sauerstoffe verhält.

---

[1] Bull. de la soc. chim. 1861, S. 30.

[2] Pflüger's Arch. 1882. Band 27, S. 490.

Als feste Nährböden sind nebst den vorher erwähnten Möhrenscheiben die „Kartoffel“, „Agar-Agar“ und „Gelatine“ benützt worden.

Ohne dass wir uns in weitere Details einlassen, erlaube ich mir anzuführen, dass die in üblicher Weise ausgeführten „Kartoffel-Culturen“ in allen Fällen sehr gut ausfielen. Der genannte Bacillus auf Kartoffelscheiben gezüchtet, bildete auf denselben einen schmutzig weissen und schleimigen Beschlag, welche Veränderung der Kartoffelschnitte schon nach 12 Stunden eintrat.

Die Ausführung von Culturen auf Agar-Platten war mit grösseren Schwierigkeiten verbunden; denn in zehn Fällen, in welchen reines Agar-Agar in der üblichen Weise geimpft und sodann auf die Platte ausgegossen worden ist, haben sich nur in einem Falle Colonien entwickelt. Und dies scheinbar nur deshalb, weil bei der Impfung zwei Platin-Ösen voll Schleimes in Agar-Agar übertragen wurden. Mit diesem Schleime ist aber gewiss auch etwas Saccharose in Agar übertragen worden. Diese geringe Menge von Saccharose dem Agar beigemischt, schien schon genügend für die Entwicklung der Colonien gewesen zu sein.

Es lag daher die Vermuthung nahe, dass sich dieser Bacillus in Agar-Agar nur dann entwickeln könne, wenn demselben geringe Mengen Saccharose beigemengt werden. Dies bestätigten nun folgende Versuche: Es wurden vier Reagensgläser mit Agar-Agar genommen, davon wurde dem einen etwas zuckerhältiges Gerstenwasser (circa ein Fünftel der Agar-Menge), dem zweiten zuckerhältiges Reiswasser, dem dritten eine geringe Menge reiner Saccharose-Lösung und dem vierten circa 10 Tropfen frisch bereiteten Möhrensaftes zugesetzt. Die vier Reagensgläser wurden sonach durch eine Stunde sterilisirt, die Flüssigkeit gut durchgeschüttelt, sonach mit einer Kartoffel-Cultur des genannten Bacillus geimpft und auf die Platten ausgegossen. Nach 24 bis 36 Stunden entwickelten sich auf allen vier Platten Colonien des genannten Bacillus. Die Colonien treten als weisse Trübungen von elliptischer Form, deren Enden leicht zugespitzt erscheinen und mit einem Hofe umgeben sind, auf.

Stich-Culturen in Agar-Agar zeigen dem Canale entlang schmutzigweisse und flockige Ballen, und an der Oberfläche um die Stichöffnung einen bräunlichgelben Belag.

Auch auf Gelatineplatten konnte der Bacillus nur dann cultivirt werden, wenn demselben vorher eine geringe Menge Saccharose-Lösung, zuckerhaltigen Reiswassers oder frisch bereiteten Möhrensaftes zugesetzt worden ist. Eine Colonienbildung fand nie statt, sondern es entstand in der Gelatine eine Anzahl weisslicher Punkte; späterhin wurde dieselbe weiss getrübt und zerfloss.

Dieser Bacillus hat somit die Eigenschaft, Gelatine zu zersetzen und sie zu verflüssigen.

Stichculturen in saccharosehältiger Gelatine bildeten dem Stichcanale entlang ballenartige Trübungen, die in ihrer Entwicklung so lange fortschritten, bis sich die ganze Gelatine trübte und schliesslich zerfloss.

Behufs Prüfung des Verhaltens des Bacillus gegenüber dem Sauerstoffe wurde folgender Versuch angestellt:

Vier Reagensgläser wurden mit pepton- und mineralstoffhältiger 10procentiger Saccharose-Lösung bis zu zwei Drittel gefüllt, mit Watte verschlossen, gut sterilisirt und mit Kartoffel-Culturen geimpft. Nach erfolgter Impfung wurde auf jede Saccharose-Lösung eine 2 bis 3 *cm* hohe Schichte gut sterilisirten, reinen Olivenöls gegossen und so dem Sauerstoffe der Luft der Zutritt versperrt.

Nach 24 bis 36 Stunden trat in allen vier Reagensgläsern die schleimige Gährung ein, und zwar mit dem einzigen Unterschiede, dass die Schleimbildung nicht so rapid vor sich ging, wie bei Sauerstoffzutritt. Dieser Bacillus gehört somit zu den facultativ aëroben Bacterien.

Hiebei sei schliesslich noch bemerkt, dass er in der Cohn'schen Nährlösung nicht gedeiht, wohl aber in seinem eigenen Schleime. Fällt man den von ihm erzeugten Schleim mit Alkohol, wäscht ihn gut mit Wasser aus, trocknet ihn bei 100° C. und löst ihn sodann in kochendem Wasser, insoweit es sich darin lösen kann, auf, versetzt ihn mit den nöthigen Mineralstoffen und etwas Pepton und impft denselben nach vorhergegangener

Sterilisation mit dem besagten Bacillus, so kann man schon nach acht Tagen eine starke Vermehrung desselben in ausserordentlich schön ausgebildeten Stäbchen beobachten.

In dem Vorhergehenden glaube ich diesen Bacillus genügend charakterisirt zu haben, es erübrigt mir nur noch, denselben mit einem passenden Namen zu benennen. Da derselbe vornehmlich nur in saccharosehältigen Flüssigkeiten die schleimige Gährung (Schleimbildung) hervorrufen kann (in Glykose bildet er keinen Schleim), erlaube ich mir denselben mit dem Namen „*Bacillus viscosus sacchari*" zu belegen. Der eingangs erwähnte *Micrococcus viscosus* Béchamp existirt meiner Meinung nach überhaupt nicht, sondern dürfte nur synonym mit meinem *Bacillus viscosus sacchari* sein. Wenn nun Pasteur, Béchamp und Andere in schleimigen zuckerhaltigen Flüssigkeiten nur Kugel-Bacterien, also einen Micrococcus gefunden haben wollen, so ist dies leicht zu entschuldigen, denn die diesbezüglichen Untersuchungen sind von denselben noch in einer Zeit ausgeführt worden, in welcher von der Bacterien-Forschung, wie sie heute ausgebildet ist, keine Rede sein konnte. Unter solchen Verhältnissen war es leicht möglich, etwas kürzere Stäbchen-Bacterien für Kugel-Bacterien zu halten.

Nun gehen wir zur schleimigen Gährung des Weines (vin filant) über.

Nach Pasteur soll es zweierlei Organismen geben, welche im Weine die schleimige Gährung hervorrufen sollen, und zwar kleine in Rosenkranzreihen geordnete Kokken, und zweitens unregelmässig gestaltete Zellen von etwas beträchtlicherer Grösse als es der *Saccharomyces cerevisiae* ist und nach der Pasteur'schen Beschreibung von gänzlich unklaren morphologischen Eigenschaften als zu den Bacterien kaum zu rechnen sind. Auch Bersch[1] will im zähen Weine neben winzig kleinen, runden Zellen andere von drei- bis viermal grösserem Durchmesser als es jene sind, beobachtet haben. Nessler[2], welcher das Zähewerden des Weines seinerzeit eingehend studirt hat, behauptet sogar, dass die von Pasteur beschriebenen rosenkranzförmigen

[1] Die Krankheiten des Weines. Wien, 1873, S. 52.

[2] Die Bereitung und Behandlung des Weines, 1884, S. 228.

Schnüre in zähe werdenden Flüssigkeiten oft gar nicht, oft nur in verhältnissmässig kleiner Menge vorkommen. Überall soll man aber in solchen Flüssigkeiten unzählige runde, sich bewegende Körperchen, die so klein sein sollen, dass sie bei 500facher Vergrösserung nur als Punkte erscheinen, antreffen. Aus dem Gesagten ist es wohl ersichtlich, welche verschiedenen Ansichten über die im Weine das Zähewerden verursachenden Mikro-Organismen herrschen.

Ich habe bereits erwähnt, dass es mir in keinem einzigen Falle gelungen ist, junge Weissweine durch Impfung mit dem *Bacillus viscosus sacchari* schleimig zu machen. Der Grund, wie bemerkt worden ist, liegt einfach darin, dass der *Bacillus viscosus sacchari* nur Saccharose-Lösung bei neutraler oder schwach alkalischer Reaction schleimig machen kann. Sauere Nährböden verträgt er absolut nicht und ebensowenig auch den Wein als Nährboden. Eine ähnliche Beobachtung scheint auch Nessler gemacht, aber nicht richtig interpretirt zu haben. In seinem vorher citirten Werke sagt er auf Seite 230 in der Anmerkung wörtlich: „Rohrzucker und Traubenzucker sind in dieser Beziehung wesentlich verschieden; Rohrzucker wird in neutraler Lösung unter obigen Verhältnissen sehr bald zähe; der sich bildende Schleim wird durch Weingeist als eine zähe Masse herausgefällt. Traubenzucker wird in neutraler Lösung nicht zum Schleim. Geht in sauerer Lösung der Traubenzucker in Schleim (wie beim Wein) über (es scheinen zwei verschiedene Pflänzchen wirksam zu sein), so wird der letztere entweder überhaupt nicht oder doch nicht als zähe Masse durch Weingeist ausgefällt."

Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass wir im zähen Wein nicht mit einem specifischen, das Schleimigwerden bedingenden Mikro-Organismus zu thun hätten. Es ist mir gelungen, in den Besitz dreier schleimiger Weissweine verschiedener Provenienz zu gelangen. Dieselben habe ich einer eingehenden mikroskopischen Untersuchung unterzogen. Ich habe nämlich von einer jeden der drei Weinsorten eine grössere Anzahl mit Gentiana-Violett tingirter, in Canada-Balsam eingelegter mikroskopischer Präparate hergestellt und sie mit dem Zeiss'schen Mikroskope (Apochromat, 2·0*mm* Brennweite, Ocul. 4) bei Abbé'scher Beleuchtung untersucht. Das Resultat war nun folgendes: In jedem

der Präparate, mögen sie von dem einen oder dem anderen zähen Weine hergestellt worden sein, sind nachstehende Mikro-Organismen beobachtet worden, und zwar:

1. Ziemlich dünne und dabei verhältnissmässig lange Stäbchen-Bacterien. Dieselben hatten eine Länge, die zwischen 2 bis 6 μ variirte und eine Dicke von 0·60 bis 0·80 μ. Dabei bildeten sie sehr oft Scheinketten bis zu einer Länge von 14 μ, ohne dass in denselben ein einziges Glied eine Trennung von den anderen zeigte. In anderen Fällen konnten wieder die Kettenglieder, wenn sie auch noch im Zusammenhange standen, deutlich unterschieden werden. Die Glieder dieser Ketten hatten jedoch stets eine sehr verschiedene Länge. So fand ich beispielsweise Ketten, bei denen die einzelnen Glieder folgende Längenmasse besassen: Das erste Glied hatte eine Länge von 2, das zweite von 4, das dritte von 6, das vierte und fünfte wieder von je 2 μ. Die beiden Endglieder fand ich in den meisten Fällen als die kürzesten, vielleicht ist dies auf Arthrosporenbildung zurückzuführen. Im hängenden Tropfen zeigen sie keine Eigenbewegung, wohl aber eine Molecularbewegung. Im zähen Wein kommen diese Bacillen in so grosser Menge vor, dass man schon aus der einfachen mikroskopischen Untersuchung zäher Weine in ihnen den eigentlichen Erreger der schleimigen Gährung vermuthen könnte. Lässt man zähen Wein einige Zeit stehen, so bildet er einen Bodensatz, welcher aus Schleim besteht. Untersucht man diesen Schleim, so findet man in demselben ebenfalls eine grosse Menge obgenannter Bacillen.

2. Nebst diesem Bacillus sind, wie leicht begreiflich, in jedem zähen Wein *Saccharomyces ellipsoideus*, in kleinen Mengen *Saccharomyces mycoderma* und *Mycoderma aceti*, sowie Bacterien, die höchst wahrscheinlich auf den *Bacillus acidi lactici* zurückzuführen sind, vorgefunden worden.

3. Ausserdem enthielt jeder zähe Wein eine grosse Menge kleiner runder Kügelchen von der verschiedenartigsten Grösse. Diese ausserordentlich grosse Verschiedenheit in der Grösse dieser Kügelchen liess jedoch keinen Zweifel zu, dass man hier mit keinen Mikro-Organismen, sondern nur mit Detritus zu thun habe. Sie sind einfach an den Gehalt eines jed[illegible] weissstoffen, Tannin u. s. w. zurückzuführ[illegible]

sich diese Detritus-Kügelchen an die Ketten des obgenannten Bacillus zu beiden Seiten an und erhalten so bei mehr weniger flüchtiger Beobachtung dieselben das Aussehen von Kokkenketten.

Nachdem die Vermuthung auf Grund dieser mikroskopischen Untersuchung so nahe lag, dass nur der obgenannte Bacillus die schleimige Gährung im Weine hervorrufen könnte, trat in erster Linie die Nothwendigkeit heran, denselben in Reinculturen zu erhalten. Diess wollte jedoch nicht ganz gelingen.

Auf Kartoffeln konnte derselbe nicht zur Entwicklung und Vermehrung gebracht werden und alle zahlreichen Versuche auf Agar-Agar und Gelatine als Stich- und Plattenculturen blieben erfolglos. Auf Gelatine und Agar blieben die Culturversuche auch dann resultatlos, wenn diesen Nährböden Glykose und Weinsäure beigemischt wurde. Auch in der Cohn'schen Nährlösung entwickelte sich derselbe nicht. Auf den mit zähem Wein geimpften Plattenculturen entwickelten sich aber stets *Saccharomyces ellipsoideus*, *Saccharomyces mycoderma*, *Penicillium glaucum*. *Mucor* u. dgl., was nicht zu wundern ist, da ja diese Mikro-Organismen fast in einem jeden Wein vorkommen. Um nun zu halbwegs reinen Culturen zu gelangen, wurde folgender Ausweg gefunden:

Junger Weisswein (erst 1 Monat alt), welcher auf Grund einer Bestimmung noch 3% Traubenzucker enthielt und noch trübe war, daher ihm an Eiweissstoffen nicht mangelte, wurde in sechs Erlenmeier'sche Kölbchen gefüllt, mit Watte verschlossen und fractionirt sterilisirt. Die fractionirte Sterilisation wurde aus dem Grunde angewendet, damit der Wein nach derselben womöglichst seine frühere, natürliche Eigenschaft beibehalte. Die sechs Erlenmeier'schen Kölbchen wurden nun einfach mit dem zähen Weine geimpft. Hievon wurden 2 Kölbchen nur mit Watte, 2 mit Watte und Korkstopfen und die weiteren 2 mit einer 2 *cm* hohen Schichte sterilisirten Öls bedeckt und mit Watte verschlossen. Die Resultate dieser Impfungen waren folgende: In den beiden ersten nur mit Watte verschlossenen Kölbchen trat schon nach Verlauf einiger Tage die alkoholische Gährung ein, es sind nämlich zweifellos durch die Impfung mit dem zähen Weine einige *Saccharomyceten* in dieselben übertragen worden.

Das Schleimigwerden trat jedoch in denselben selbst nach einem sechswöchentlichen Stehen nicht ein. In den mit Watte und Korkstopfen verschlossenen Kölbchen konnte das Auftreten der Alkoholgährung nicht beobachtet werden, wohl überdeckte sich aber die Oberfläche des Weines mit einem Häutchen (der Kahmhaut), welches späterhin als *Saccharomyces mycoderma (Mycoderma vini)* constatirt wurde. Hiebei blieb der Wein klar und war nach Verlauf von sechs Wochen schwach schleimig. Die mit Öl bedeckten Weine hingegen zeigten äusserlich keine Veränderung, die anfängliche Trübung legte sich nach und nach zu Boden und sie blieben nach sechswöchentlichem Stehen im Zimmer bei einer Temperatur von 18° bis 23° C. vollkommen klar. Beim Öffnen und Ausgiessen zeigten sie sich derart schleimig, dass sie sich in Fäden bis zu 2 *dm* Länge zogen.

Diese Weine wurden nun mikroskopisch untersucht. In den beiden ersten Kölbchen (nur Watteverschluss), die nicht zähe wurden, konnten nur Spuren der obgenannten Bacillen entdeckt werden. In den weiteren beiden Kölbchen (Korkstopfen-Verschluss) traten die besagten Bacillen stark auf; die genannten Weine waren auch schwach schleimig. In den dritten beiden Kölbchen (Öl-Verschluss), in denen der Wein stark schleimig wurde, traten die besagten Bacillen sehr stark auf, von anderen Mikro-Organismen konnten nur Spuren constatirt werden. Kein Zweifel somit, dass dieser Bacillus nicht der eigentliche und specifische Erreger der schleimigen Gährung im Weine wäre. Mit diesen nahezu reinen Culturen wurden noch verschiedene andere Weine geimpft und alle wurden nach Verlauf von 4 bis 8 Wochen zähe.

Aus den obangeführten Versuchen geht weiters hervor, dass dieser Bacillus zu den anaëroben Bacterien gehört: denn bei freiem Luftzutritt ist es in keinem einzigen Falle gelungen, das Zähewerden des Weines hervorzurufen. Diese Thatsache wird auch dadurch bestätigt, dass im Falle, wenn man zähen Wein einige Male aus einem Kölbchen in das andere übergiesst, den zähen Wein somit gut durchlüftet und dann einige Tage stehen lässt, der Wein wieder dünnflüssig wird, wobei sich der Schleim am Boden abgesetzt hat.

Im Schleim findet man sodann den grössten Theil des obgenannten Bacillus, während im klaren Weine nur Spuren davon zu finden sind. Durch den Sauerstoffzutritt scheinen diese Bacillen thatsächlich getödtet zu werden. Ich habe mit einem solchen circa 8 Tage alten Bodensatze eine weinsauere Glykose-Lösung, die neben Pepton auch die nöthigen Mineralstoffe enthielt, geimpft, aber die Impfversuche blieben resultatlos; während in gleicher Weise zusammengesetzte und mit zähem Wein geimpfte Glykose-Lösungen zu befriedigenden Resultaten führten. In denselben vermehrte sich der genannte Bacillus ziemlich stark. Diese Thatsache steht somit auch mit der praktischen Erfahrung im Einklange, dass nur junge in Flaschen gefüllte und gut verkorkte oder in Fässern gut verschlossene Weissweine zähe werden können und dass das Zähesein sogleich verschwindet, wenn man dieselben durch „Überziehen“ mit der Luft ordentlich in Berührung gebracht hat.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass der genannte Bacillus sich in weinsauren Saccharose-Lösungen (nicht in neutralen oder schwach alkalischen) vermehren kann, ohne Schleim zu bilden. Nicht jedoch in Mannit- und Milchzucker-Lösungen; auch in der Milch ist er nicht im Stande, das Schleimigwerden hervorzurufen.

Daraus dürfte zweifelsohne einleuchtend sein, dass dieser Bacillus in Allem und Jedem vom „*Bacillus viscosus sacchari* Kramer“ verschieden ist. Nachdem er, soweit meine Untersuchungen reichen, nur im Weine das Schleimigwerden verursachen kann, erlaube ich mir selben zum Unterschiede vom ersteren mit dem Namen „*Bacillus viscosus vini*“ zu bezeichnen. Dass derselbe nur in jungen, nicht in alten Weissweinen sich vermehren kann, ist auf den verhältnissmässig grossen Eiweissgehalt junger Weine zurückzuführen. Sein Temperatur-Optimum scheint bei 15 bis 18° C. zu liegen. Eine Erhöhung der Temperatur über 30° C. wirkt ungünstig (vielleicht tödtlich) auf denselben; daher verlieren zähe Weine durch Erwärmen über 30° C. sehr leicht ihre schleimige Beschaffenheit.

Nun erübrigt uns noch über das Schleimigwerden der Milch einige Worte zu sagen.

Nach Schmidt-Mülheim[1] soll das Schleimigwerden der Milch (sogenannte fadenziehende Milch) durch den schon Eingangs erwähnten *Micrococcus viscosus* verursacht werden. Ob diess thatsächlich der Fall ist, konnte ich aus dem Grunde nicht constatiren, da ich nach zahlreichen Versuchen zu einer schleimigen Milch nicht gelangen konnte. Soviel kann ich jedoch mit Bestimmtheit constatiren, dass weder der *Bacillus viscosus sacchari*, noch der *Bacillus viscosus vini* ein Schleimigwerden der Milch unter keiner Bedingung hervorrufen kann; denn alle Impfversuche der Milch mit diesen beiden Bacillen schlugen fehl. Ja noch mehr, es konnte weder der Milchzucker in sauerer, noch in neutraler Lösung weder von dem Einen, noch vom Andern schleimig gemacht werden. Der Milchzucker ist aber zweifelsohne der einzige Bestandtheil der Milch, welcher einer solchen Veränderung unterliegen könnte. Schmidt-Mülheim behauptet weiters, dass der *Micrococcus* der fadenziehenden Milch eventuell auch Mannit schleimig machen könne. Diese Umänderung des Mannits kann aber auch weder der *Bacillus viscosus sacchari*, noch der *Bacillus viscosus vini* verursachen. Daraus geht mit Bestimmtheit hervor, dass das Schleimigwerden der Milch ein ganz specifischer Mikro-Organismus, der von den vorher angeführten beiden Bacillen grundverschieden sein muss, verursachen kann.

Es erübrigt uns noch, zwei Fragen zu beantworten, und zwar:

1. Kann der gebildete Schleim als ein Product der Gährung, in welche die Nährlösung durch die genannten Bacillen versetzt wird, oder aber als ein Product der Assimilation des Gährungserregers angesehen werden?

2. Was für Eigenschaften hat der Schleim in chemischer Beziehung?

Bezüglich der ersten Frage geht meine Ansicht dahin, dass die Schleimbildung auf eine Verschleimung der Bacterien-Membranen, somit auf einen Assimilationsprocess des Gährungserregers zurückzuführen sein dürfte. Diess schliesse ich aus folgenden Thatsachen:

a) Im hängenden Tropfen beobachtet, erscheint der *Bacillus viscosus sacchari* thatsächlich mit einem Hofe umgeben,

---

[1] Pflüger's Archiv 1882. Bd. 27, S. 490.

was vielleicht auf eine Quellung der äusseren Schichten der Membranen zurückzuführen sein dürfte.

b) Der aus einer zähen Saccharose-Lösung zu Boden fallende Schleim ist derart zusammenhängend, dass er sich in klebrige Fäden ausziehen lässt. Unter dem Mikroskope erscheint der Schleim nur aus Bacillen bestehend (Zoogloeen bildend), die nur schwach durch eine lichtbrechendere, Gentiana-Violet nicht aufnehmende Substanz von einander getrennt werden. Sollte diess nicht etwa die gequollene, respective in Schleim umgewandelte Membran sein? Was könnte sonst so fest die Bacillen zusammenhalten?

c) Bei der schleimigen Gährung treten nebst Bildung von Schleim auch Kohlensäure und Mannit auf. Würde das Schleimigwerden auf einen Gährungsprocess zurückzuführen sein, dann müsste die Menge des gebildeten Schleimes zu jener des dabei erzeugten Mannits und der Kohlensäure in einem mehr weniger constanten Verhältnisse stehen, wie etwa Pasteur angibt, dass aus 100 Gewichtstheilen Zucker 45·50 Theile Schleim, 51·09 Theile Mannit und 6·18 Theile Kohlensäure entstehen sollen. Diess ist jedoch auf Grund meiner Untersuchungen nicht der Fall; denn es bildet sich sehr häufig beim Auftreten grosser Mengen von Schleim verhältnissmässig wenig Mannit und noch weniger Kohlensäure. Oft ist beim starken Schleimigwerden die Bildung von CO_2 derart gering, dass ihre Entwicklung kaum bemerkt werden kann. Es hat thatsächlich den Anschein, als ob die Schleimbildung als ein Product der Assimilation, die Bildung von CO_2 und Mannit als ein Product der Gährung aufzufassen wäre.

d) Hiefür spricht auch der Umstand, dass der *Bacillus viscosus sacchari* sich in seinem, d. i. in dem von ihm selbst gebildeten Schleime stark vermehren kann; ob er denselben sodann in CO_2 und Mannit spaltet, konnte ich noch nicht genau feststellen.

Die hiefür angeführten Thatsachen, wenn sie nun richtig interpretirt sind, dürften hiefür sprechen, dass die Schleimbildung nur als ein Product der Assimilation des Nährbodens durch den Gährungserreger aufzufassen ist.

Die Bildung von Kohlensäure und Mannit sind als Producte der Gährung, respective der inneren Athmung der vorher genannten Bacterien anzusehen.

Es fragt sich nun, wie sich die Bildung von Mannit als Product der inneren Athmung von Bacterien erklärt. Meiner Ansicht nach ist die Bildung desselben nicht als ein primäres, sondern als ein secundäres Product dieser inneren Athmung aufzufassen. Als primäre Producte desselben wären nur die Kohlensäure und der Wasserstoff anzusehen. Der dabei freiwerdende Wasserstoff verbindet sich sodann direct mit der Glykose (Dextrose) zu Mannit, welcher Process bekanntlich sehr leicht vor sich geht, da eben die Dextrose nur das Aldehyd des Mannits ist. In Saccharose-Lösungen dürfte die Saccharose vielleicht nach der Inversion durch ein Ferment der Bacterien in Glykose (Dextrose) umgewandelt werden. Die Bildung von Wasserstoff konnte ich auf Grund mehrerer Versuche direct nicht feststellen, was auch leicht erklärlich ist, da sich derselbe gewiss sogleich mit der Glykose zu Mannit verbinden dürfte Diess wäre für die Bildung des Mannits gewiss die einfachste und natürlichste Erklärung. Dieselbe stimmt auch mit den Untersuchungen von Schmidt-Mülheim über das Zähewerden der Milch überein, welcher angibt, dass bei diesem Processe kein Mannit entsteht, was leicht erklärlich ist, da bekanntlich Milchzucker durch nascirenden Wasserstoff nicht in Mannit umgewandelt werden kann.

Es bliebe somit noch die zweite Frage zu beantworten, nämlich: Was für Eigenschaften besitzt der Schleim in chemischer Hinsicht?

Hiebei erlaube ich mir im vorhinein zu bemerken, dass ich nur den beim Schleimigwerden der Saccharose-Lösungen gebildeten Schleim näher studirt habe.

Zu diesem Behufe bereitete ich mir einen Liter einer zehnprocentigen Saccharose-Lösung, welcher ich sonst nichts Anderes, als 4 g Pepton (0·4%) und circa 60 Tropfen einer normalen Lösung von PO_4Na_2H zusetzte. Die Lösung wurde unter Watteverschluss gut sterilisirt und sodann mit einigen Tropfen einer Reincultur von *Bacillus viscosus sacchari* versetzt. Nach Verlauf von 12 Stunden trat im Kolben die schleimige Gährung ein und binnen acht Tagen wurde die Flüssigkeit in einen dicken, weissen, kleister-

artigen Schleim umgewandelt. Der Schleim wurde mit Alkohol gefällt und auf dem Filter gesammelt. Vom Filter wurde derselbe in kochendes destillirtes Wasser gebracht, in dem er sich wieder kleisterartig vertheilte, woraus er wieder mit Alkohol gefällt und sodann abfiltrirt wurde. Dieser so gewonnene Schleim stellte eine weisse, elastische und fadenziehende Masse dar. Bei 100° C. getrocknet erhält man ihn als einen weissen, hyalinen und amorphen Körper. Im Wasser quillt er kleisterartig auf, gelöst werden jedoch nur ganz geringe Mengen (etwa 0·5 %), die wässerige Lösung davon ist indifferent gegen Lakmus und schmeckt fade.

Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung wurde ein Theil des Schleimes bei 120° C. getrocknet und sonach der Elementar-Analyse unterzogen. Bei drei Verbrennungen lieferte der Schleim folgende Resultate:

	I.	II.	III.	Mittel
C =	43·89	43·99	44·30	44·04
H =	6·20	6·12	6·14	6·15
O =	49·91	40·89	49·44	49·74

Diese Zahlen entsprechen nahezu genau der Formel $C_6H_{10}O_5$, welche verlangt:

C = 44·43
H = 6·18
O = 49·39

Gegen verschiedene Reagentien zeigt dieser Schleim folgendes Verhalten:

Von Alkalien (KOH und NaOH) wird er unter Gelbfärbung gelöst. Er scheint mit denselben chemische Verbindungen einzugehen; denn wenn man eine solche Lösung mit Alkohol versetzt, so scheidet sich daraus ein weisser Niederschlag aus, welcher am Filter gesammelt ein schneeartig schuppiges, nicht zähes Aussehen besitzt. Wäscht man diesen Niederschlag mit verdünntem Alkohol gut aus, trocknet denselben und verbrennt ihn, so bleibt das betreffende Alkali als Asche zurück. Ein Beweis, dass es mit dem Schleim eine Verbindung eingegangen ist.

Mit Barytwasser gibt eine wässerige Lösung einen weissen voluminösen Niederschlag, welcher zweifelsohne als eine Baryt Verbindung des Schleimes anzusehen ist.

Basisch essigsaueres Blei bringt in halbwegs concentrirter Lösungen einen voluminösen Niederschlag hervor. Durch alka lische Kupferlösungen wird derselbe als hellblauer, sich zusam menballender Niederschlag gefällt.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wir der Schleim in eine Art Zucker umgewandelt (Traubenzucker? welcher die Fehling'sche Lösung reducirt. Sonst wird di Fehling'sche Lösung von ganz normalen Lösungen des Schleime nicht reducirt, sondern sie verhält sich indifferent. Interessant is das optische Drehungsvermögen des Schleimes. Behufs Bestim mung der specifischen Rotation habe ich eine unbestimmte Meng des Schleimes im kochenden destillirten Wasser, so viel es gehe konnte, zur Lösung gebracht und den nicht gelösten Theil ab filtrirt. Diese Lösung habe ich sodann mit dem Wild'schen Pola risirungs-Apparate in einem 10 *cm* langen Polarisations-Rohr polarisirt und nebstdem mit Hilfe eines Piknometers das spec fische Gewicht der Flüssigkeit und durch Abdampfen in eine Platinschale auf dem Wasserbade und nachheriges Trocknen be 120° C. die procentische Menge des im Wasser gelösten Schleime bestimmt. Das specifische Drehungsvermögen α wurde sodann nach der Formel berechnet:

$$\alpha_D = \frac{100 . a}{l . p . d}.$$

Wobei a den für einen bestimmten Strahl beobachteten Ab lenkungswinkel, l die Länge des Polarisations-Rohres, p de Procentgehalt und d das specifische Gewicht bedeutet. Ich fan als Durchschnittszahl bei zwei Polarisationen

$$\alpha_D = +195°.$$

In Salpetersäure, sowohl verdünnter als concentrirter, lös sich der Schleim sehr leicht auf. Bei Behandlung mit concen trirter Salpetersäure entwickelt sich dabei in grossen Menge Stickstofftrioxyd; aber die Bildung einer Nitroverbindung hab ich dabei nicht beobachten können. Vielmehr entsteht dabe

Oxalsäure. Die Bildung der Schleimsäure bei Oxydation des Schleimes durch Salpetersäure konnte ich in keinem einzigen Falle beobachten. Jod hat keine Einwirkung auf denselben.

Interessant ist noch das nachstehende Verhalten dieses Schleimes:

Kocht man denselben mit Kali oder Natronlauge, so löst er sich unter Gelbfärbung auf und geht mit dem Alkali eine lösliche Verbindung ein, welche mit Alkohol als weisser feinschuppiger Niederschlag gefällt wird. Löst man diesen Niederschlag in kochendem Wasser auf und fällt ihn sodann mit Alkohol aus, so erhält man wieder einen weissen, klebrigen Körper, welcher dem ursprünglichen Schleime stark ähnlich ist. Auf Grund zweier Verbrennungen zeigt er eine chemische Zusammensetzung wie der erstere, nämlich $C_6H_{10}O_5$. Dieser Körper zeigt alle oben angeführten Reactionen des ersteren, mit Ausnahme einer, nämlich der ursprüngliche Schleim quillt im Wasser nur auf und ist wenig darin löslich, während dieser Schleim im Wasser leicht löslich ist. Es scheint daher der Schleim zwei Modificationen, nämlich eine in Wasser leicht und eine schwer (respective nicht) lösliche zu besitzen. Ein Verhalten, welches ähnlich sein dürfte jenem der Metarabinsäure zur Arabinsäure.

III.

In diesem Capitel erlaube ich mir die Resultate der vorher angeführten Versuche auf das kürzeste zusammenzufassen.

1. Unter „schleimiger Gährung" versteht man jenen Vorgang, bei welchem unter gewissen Umständen Flüssigkeiten, welche Zucker (Saccharose, Glycose, Lactose u. s. w.), sowie auch Lösungen anderweitiger Kohlehydrate (Mannit, Stärke, Schleim), die die nöthige Menge von Eiweiss-Substanzen und Mineralstoffen (phosphorsaures Kali oder Natrium ist dabei unbedingt nothwendig) enthalten, in einen schleimigen Zustand übergehen. Nebst diesem Schleime, welcher ein Kohlehydrat von der Formel $C_6H_{10}O_5$ ist, tritt stets Mannit und Kohlensäure in grösseren oder geringeren Mengen auf. Nur bei der schleimigen Milch kann dies noch nicht mit Bestimmtheit behauptet werden.

2. Das zeitweise Auftreten von Milchsäure, Buttersäure und freiem Wasserstoffgas u. s. w. in schleimigen Flüssigkeiten hat

mit der schleimigen Gährung nichts zu thun. Dieselben sind auf andere parallel verlaufende Gährungsprocesse nicht reiner Culturen zurückzuführen.

3. Die schleimige Gährung wird durch Mikro-Organismen hervorgerufen. Dieselben gehören den Bacterien an. Gegenwärtig wird als Erreger der schleimigen Gährung der sogenannte *Micrococcus viscosus* angesehen. Dies ist jedoch unrichtig; denn der Pasteur'sche *Micrococcus viscosus*, wie derselbe zur Zeit beschrieben wird, existirt überhaupt nicht. Das Schleimigwerden kann ja nach der Qualität der zuckerhaltigen Flüssigkeit von mehreren, mindestens aber von drei specifischen, von einander gänzlich verschiedenen Mikro-Organismen verursacht werden. Auf dieselben werden wir späterhin zu sprechen kommen.

4. Die auf Zuckerrübenscheiben und auch im Zuckerrübensaft auftretenden und von *Leuconostoc mesenterioïdes* Prazmowsky, von *Ascococcus Billrothii* Cohn oder von *Bacillus Polymyxa* Prazmowsky hervorgerufenen Gallertbildungen knorpeliger Constistenz können, da hiebei eine Schleimbildung nicht auftritt, nicht als Erscheinungen der schleimigen Gährung angesehen werden.

5. Die kohlehydrathältigen Flüssigkeiten können nach der Natur ihres Schleimigwerdens in drei Gruppen eingetheilt werden, und zwar:

a) Zur ersten Gruppe gehören alle saccharosehältigen Flüssigkeiten, so lange sie eine neutrale oder schwach-alkalische Reaction besitzen. Dabei müssen sie stets Eiweissstoffe und Salze in einer bestimmten Menge enthalten. Hieher gehören: Lösungen von Saccharose mit Eiweisssubstanzen und Mineralstoffen. Abkochungen von Gerste, Reis, Weizen u. s. w., denen Saccharose zugesetzt worden ist. Ferner der Saft der Möhren, Zuckerrüben, Zwiebeln u. dgl. Das in schleimige Gährung übergehende Kohlehydrat ist hiebei die Saccharose. In diesen Lösungen wird das Schleimigwerden durch den *Bacillus viscosus sacchari* Kramer verursacht.

b) Zur zweiten Gruppe gehören saure, die nöthigen Eiweiss- und Mineralsubstanzen enthaltende Glykose-Lösungen. Als Haupt-Repräsentant dieser Gruppe ist der Wein anzusehen. Das Schleimig- oder Zähewerden dieser Flüssigkeiten

wird durch den ***Bacillus viscosus vini*** Kramer hervorgerufen.

c) Zur dritten Gruppe sind neutrale, schwach alkalische oder sehr schwach sauere, die nöthigen Eiweiss- und Mineral-Substanzen enthaltenden Lösungen des Milchzuckers zu rechnen. Als Haupt-Repräsentant dieser Flüssigkeiten ist die Milch zu betrachten. Nach Schmidt-Mülheim gehören auch Mannitlösungen hieher. Dieses Schleimigwerden muss ein ganz specifischer Mikro-Organismus verursachen; denn keiner von den Vorigen kann weder in Milchzucker- und Mannit-Lösungen, noch in der Milch die schleimige Gährung hervorrufen. Denselben habe ich nicht Gelegenheit gehabt zu studiren. Nach Schmidt-Mülheim soll es ein Coccus sein von 1 μ Durchmesser. Auch soll sich bei der schleimigen Milch nach Schmidt-Mülheim nur Schleim ohne Mannit und CO_2 bilden.

6. Der ***Bacillus viscosus sacchari*** Kramer bildet 1 μ dicke und 2·5 bis 4 μ lange, an den Ecken schwach abgerundete Stäbchen, die oft Ketten zu 50 Gliedern aufweisen. Derselbe zeigt keine Eigenbewegung, sondern nur die sogenannte Brown'sche Molecularbewegung. Auf Möhrenscheiben entwickelt er sich zu einem hyalinen Schleim, auf Kartoffeln zu einem schmutzig weissen, zähen Beschlag. Auf Agar und Gelatine bei Zusatz von Saccharose bildet er auf Platten weissliche, länglichrunde Colonien. Gelatine verflüssigt er. In Stichculturen bildet er dem Stichcanale entlang flockige Ballen. Sein Temperatur-Optimum dürfte bei 22° C. liegen. Er vermehrt sich nur auf neutralen oder schwach alkalischen Nährböden, auf saueren absolut nicht.

7. Der ***Bacillus viscosus vini*** Kramer bildet 0·6 bis 0·8 μ dicke und 2 bis 6 μ lange Stäbchen und sehr oft bis zu 14 μ lange Scheinfäden. Er scheint auch Arthrosporen zu entwickeln. Er gehört zu den anaëroben Bacterien, während der vorhergehende facultativ aërob ist. Er kommt absolut nur auf saueren Nährböden vor. Auf festen Nährböden ist es mir noch nicht gelungen, denselben zu züchten, sondern nur in Wein oder sauerer Glykose-Lösung.

8. In der Milch soll nach Schmidt-Mülheim ein Coccus von 1 μ Durchmesser die schleimige Gährung verursachen. Näheres ist über denselben noch nichts bekannt.

9. Der bei dieser Gährung gebildete Schleim ist nicht als ein Product der Gährung der Nährlösung, sondern als ein Product der Assimilation des Gährungserregers anzusehen, und zwar dürfte der Schleim als nichts Anderes als gequollene, respective in Schleim umgewandelte äussere Membranschichten aufzufassen sein. Mannit und CO_2 sind als Gährungsproducte, respective als Producte der innern Athmung aufzufassen.

10. Der bei der schleimigen Gährung sich bildende Mannit ist nicht als ein primäres, sondern als ein secundäres Product der inneren Athmung der obangeführten Bacterien anzusehen. Als primäre Producte sind die Kohlensäure und der Wasserstoff zu betrachten, welcher sich im *stastu nascendi* mit der vorhandenen Glykose zu Mannit verbindet.

11. Der Schleim ist nicht etwa ein Gummi, sondern ein Kohlehydrat von der Formel $C_6 H_{10} O_5$ und dürfte metamorphosirte Cellulose sein. Derselbe wird durch Alkohol aus den zähen Flüssigkeiten herausgefällt. Er stellt eine weisse, amorphe, fadenziehende Substanz dar, die sich in Wasser nicht löst, sondern nur quillt. Mit Jod wird er nicht gefärbt. Von Alkalien (KOH und NaOH) wird er unter Gelbfärbung gelöst und geht mit denselben chemische Verbindungen ein; diese Verbindungen werden von Alhohol als ein weisser, feinschuppiger Niederschlag gefällt. Derselbe wird von Barytwasser wie auch von basisch-essigsauerem Blei gefällt. Sein specifisches Drehungsvermögen beträgt $\alpha_D = + 195°$.

Untersuchungen über die Zersetzung des Eiweisses durch anaërobe Spaltpilze

von

M. Nencki.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

I. Die aromatischen Spaltungsproducte.

Seit meinen, im Jahre 1876[1] publicirten Untersuchungen über die Zersetzung des Eiweisses und der Gelatine bei der Fäulniss mit Pankreas sind unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete durch die Arbeiten von Gautier in Frankreich, Baumann, Salkowski und Brieger in Deutschland sehr umfangreich geworden. Briegers verdienstvolle Arbeiten haben gezeigt, wie zahlreich und mannigfaltig die basischen Fäulnissproducte sind, und namentlich dass durch besondere Spaltpilzspecies, wie z. B. die Tetanus- und Typhusbacillen ihnen eigenthümliche, giftige Toxine gebildet werden.

Ich habe mit grossem Interesse jede auf diesem Gebiete neu aufgefundene Thatsache verfolgt, obgleich durch die Arbeiten über die physiologische Oxydation, die Anaërobiose und namentlich über den Blutfarbstoff in Anspruch genommen, ich mich in den letzten Jahren an diesen Untersuchungen weniger, als ich gewünscht hätte, betheiligen konnte. Erst nach Feststellung der Zusammensetzung des Hämatoporphyrins haben wir im vergangenen Jahre diese Untersuchungen wieder aufgenommen und es sollen die erhaltenen Resultate der Gegenstand der folgenden Mittheilungen sein.

---

[1] Bern 1876 im Verlag von Dalp.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Gährungschemie datirt, seit durch die Ausbildung der bacteriologischen Methoden es keine grosse Schwierigkeit hat eine bestimmte Pilzspecies in Reincultur zu erhalten. Den besten Beweis dafür werden die Resultate der vorliegenden Untersuchung abgeben.

Gemeinschaftlich mit Dr. V. Bovet habe ich die Zersetzung des Serumeiweisses durch drei anaërobiotische Bacillenarten, nämlich den Bacillus liquefaciens magnus, den Bacillus spinosus und die Rauschbrandbacillen studirt. Die Reinculturen der zwei ersten, nicht pathogenen Arten hat uns der Entdecker derselben, Herr Dr. Carl Lüderitz[1] in Berlin, bereitwilligst zur Verfügung gestellt. Die Reinculturen des Rauschbrandes haben wir uns selber hergestellt. Rauschbrand (Charbon emphysémateux du boeuf, charbon symptomatique, emphysema infectiosum) gehört in der Schweiz und speciell im Berner Oberland zu den häufigsten und gefährlichsten Infectionskrankheiten des Rindes. So sind im Canton Bern vor der Einführung der Schutzimpfung im Jahre 1884, 815 Stück an Rauschbrand und nur 73 Stück an Milzbrand umgestanden.[2] Wir verdanken unsern Impfstoff Herrn Dr. Hess, Professor an der Veterinärschule hierselbst. Es ist dies die bei 35° eingetrocknete und pulverisirte seröse Flüssigkeit des Tumors eines an Rauschbrand verendeten Rindes. Dieses Pulver behält länger als ein Jahr seine Virulenz, wenn es nur mit etwas Säure und Zucker einem Thiere injicirt wird.[3] Wir benutzten zu unseren Versuchen Meerschweinchen, die besonders dafür empfänglich sind. Etwa 0·1 *g* des Pulvers wurden in 3 cm^3 50% Traubenzuckerlösung eingeweicht und mit einem Tropfen Milchsäure versetzt. Meistentheils injicirten wir eine Pravaz'sche Spritze von dieser Flüssigkeit in die Hinterbacke, worauf die Thiere ausnahmslos in 18—24 Stunden am typischen Rauschbrand zu Grunde gingen. Kurz vor dem Tode wurden den erkrankten Meerschweinchen die Haare auf der Geschwulst abrasirt, die Stelle mit Sublimat abgewaschen, unter antiseptischen

---

[1] Zeitschrift für Hygiene von Koch und Flügge, 5. Bd., S. 141, 1888.

[2] E. Hess. Thiermedicinische Vorträge. Herausgegeben von Dr. S. Schneidemühle in Halle a. d. S., Bd. 1, Heft 4.

[3] Vergl. hierüber Arloing et Cornevin C. r. T.103., p. 1078.

Cautelen incidirt und etwas von der serösen Flüssigkeit aus dem Tumor in capillare Gläschen eingesogen. Mit dieser Flüssigkeit wurde sofort Nährgelatine und Agar geimpft, die geimpfte Nährlösung nach Esmarch ausgerollt und nach dem Erstarren mit einer Schicht Nährgelatine oder flüssigem Parafin bedeckt. Der Wattepfropf wurde noch mit einer Kautschukkappe geschlossen. Enthält das Agar etwa 3% Glycerin, so wachsen bei Bruttemperatur am zweiten und dritten Tage die einzelnen Colonien heraus, aus welchem dann leicht durch Übertragung Reincultur der Stäbchen erhalten werden kann. Auch bei der Nährgelatine ist Glycerinzusatz für das Wachsthum sehr förderlich. Da die Röhrchen jedoch nicht bei Bruttemperatur gehalten werden können, so sind die ersten Colonien erst am vierten und achten Tage sichtbar. Es ist dies — die sogenannte hohe Cultur — die bequemste Art Anaëroben zu züchten. Der Sauerstoffausschluss ist kein vollständiger, aber die im Nährboden gelösten Spuren hindern das Wachsthum nicht. Anfangs haben wir die nach Esmarch ausgerollten Röhrchen mit Wasserstoff gefüllt, oder auch durch ein angeschmolzenes T-Rohr, das alkalisches Pyrogallol enthielt, die Culturröhrchen völlig sauerstoffrei gehalten. Die Herstellung derselben ist aber immer zeitraubend und umständlich. Die nach der vierten oder fünften Übertragung erhaltenen reinen Rauschbrandbacillen üben keine pathogene Wirkung mehr auf Meerschweinchen aus, verflüssigen aber rasch Gelatine und zersetzen Eiweiss unter Bildung weiter unten zu beschreibender Producte.

Dass die Rauschbrandbacillen und die des malignen Oedems (B. de la septicémie gangréneuse) Eiweiss zersetzen, hat schon S. Arloing[1] gesehen, jedoch die entstandenen Spaltungsproducte nicht untersucht und nur die dabei auftretenden Gase analysirt. Herr Dr. Bovet wird auf die Gasanalysen Arloing's später noch einmal zurückkommen.

Um die Spaltungsproducte der Eiweisstoffe durch anaërobe Mikroben zu untersuchen, habe ich folgenden Weg eingeschlagen: In Kolben von 4—10 *l* Inhalt wurde käufliches Serumeiweiss mit Wasser übergossen, sodann mit einem festen Wattepfropf

[1] Compt. rend. T. 103, p. 1268, 1886.

verschlossen und in einem Dampfapparat viermal jeden zweiten Tag $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden lang auf 100° erhitzt. Es ist dies eine discontinuirliche Sterilisation bei 100°, wodurch auch Spaltpilze, die höhere Temperaturen vertragen, wie z. B. der Bacillus thermophilus von Miquel abgetödtet werden mussten. Die so behandelten Kolben bleiben in der That auch Monate lang steril. Die Kolben wurden jetzt mit passenden, doppelt durchbohrten und mit Gaszuleitungs- und Ableitungsrohr versehenen Kautschukstopfen verschlossen. Das Ableitungsrohr hatte die nebenstehend abgebildete Form. (Siehe Fig. I*a*). In die Biegung *(a)* wurde etwas Quecksilber als Sperrflüssigkeit eingebracht und darauf etwas (2$^0/_0$) Sublimatlösung gegossen. Sowohl die Glasröhren, wie der Kautschukstopfen wurden vorher durch heisse Sublimatlösung desinficirt. Jetzt wurde der Kolbeninhalt mit der im Reagenzröhrchen befindlichen Reincultur geimpft und die Luft aus dem Kolben durch Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlensäure vollständig verdrängt. Für das Wachsthum der Anaëroben scheinen die beiden ersten Gase günstiger zu sein. Kohlensäure hat den Übelstand der Löslichkeit in Wasser und namentlich in dem alkalischen Serumeiweiss; wesshalb wir bei unseren Versuchen das Alkali durch vorherigen Zusatz von Essigsäure abstumpften. Auch hat Kohlensäure auf das Wachsthum der Pilze eine verzögernde Wirkung, doch trat bei der Bruttemperatur bei allen von uns untersuchten anaërobiotischen Arten Gährung ein, vorausgesetzt, dass der Nährboden für die betreffende Pilzart geeignet war.

Fig. I.



Da Kohlensäure am leichtesten erhältlich ist — wir entwickelten sie aus gepulvertem geschlemmtem Kalkcarbonat — so wurden die meisten unserer Versuche in Kohlensäureatmosphäre angestellt. Für die Darstellung von völlig reinem Stickstoff habe ich folgendes Verfahren eingeschlagen, das sich als prak

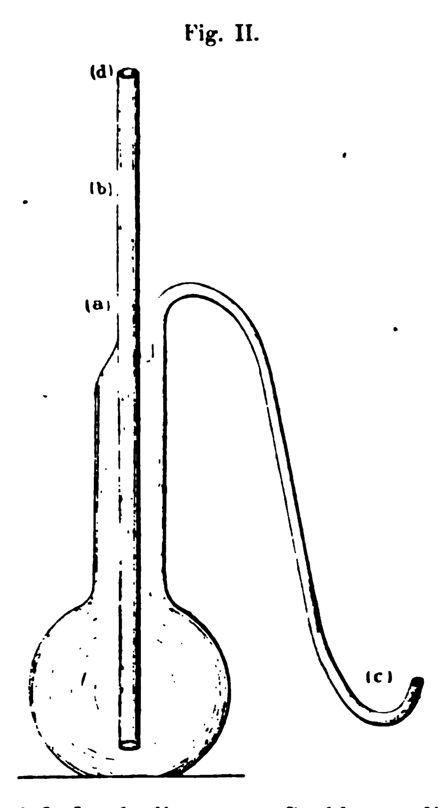
im Laboratorium seither bewährte: Atmosphärische Luft wurde zunächst durch einen grösseren Ballon geleitet, in welchem sich alkalisches Pyrogallol befand und zwar im Verhältniss von 2·5 *g* Pyrogallol auf 1 *l* 6 % Kalilauge. Es ist dies nach Weil und Zeitler[1] für die Absorption des Sauerstoffes die günstigste Concentration. Hierauf passirt die Luft ein in einem Verbrennungsofen befindliches an beiden Enden offenes Rohr, das ganz mit metallischem, grobkörnigem Kupfer gefüllt ist. Es ist nöthig das Rohr in starkem Glühen zu erhalten. Nach etwa einhalbstündigem Durchleiten ist das austretende Gas völlig sauerstofffrei. Man lässt das austretende Gas durch eine im Liebig'schen Kugelapparat befindliche Pyrogallollösung passiren. Ist auch hieraus alle Luft verdrängt, so wird in den Kugelapparat ausgekochte Kalilauge eingesogen. Tritt keine Bräunung ein, so wird das Gas durch die Nährlösung durchgeleitet. Nach etwa einstündigem Durchleiten ist aller Sauerstoff verdrängt und das austretende Gas bräunt alkalisches Pyrogallol nicht mehr. Das Kupfer im Rohr reicht hin, um aus 3—4 Kolben den Sauerstoff zu verdrängen. Um das entstandene Kupferoxyd wieder zu reduciren, wurde es in einem Tiegel wie bei Elementaranalysen zum Glühen erhitzt und noch glühend in, in einer Porzellanschale befindlichen Alkohol hineingeschüttet. Es ist hierbei bei einiger Vorsicht keine Gefahr vorhanden. Das erhaltene metallische Kupferpulver wird auf Fliesspapier an der Luft getrocknet und kann von Neuem benutzt werden.

In Fällen, wo ich die Gase analysiren wollte, habe ich mit Vortheil den nebenbei abgebildeten Kolben benutzt. (Siehe Fig. II.) Durch das etwa 8 *mm* weite Rohr *(a)* von leicht schmelzbarem Glase können nicht allein Flüssigkeiten, sondern auch gröbere Partikel, wie z. B. die des käuflichen Serumeiweisses leicht eingebracht werden. Der Kolben sammt Inhalt wird bei 100° discontinuirlich sterilisirt, durch das Rohr *(a)* die Impfflüssigkeit eingegossen, dann das Rohr bei *(b)* rechtwinklig umgebogen, etwas verjüngt ausgezogen und hierauf, während das Ende *(c)* in eine mit Quecksilber gefüllte Schale taucht, die Luft durch Kohlensäure, Wasserstoff oder Stickstoff verdrängt. Hat man sich

[1] Ann. Chem. Pharm., Bd. 205, S. 263, 1880.

überzeugt, dass die Luft völlig ausgetrieben ist, so wird das Rohr an der verjüngten Stelle noch während des Durchleitens des Gases zugeschmolzen. Auf die Weise ist jeder Kautschukverschluss und die dadurch bedingten Diffusionsfehler vermieden. Gewöhnlich liess ich die geimpften Kolben 2—3 Wochen bei der Bruttemperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit ist das Eiweiss bis auf einen kleinen Rest in Lösung gegangen. Am zweiten bis

Fig. II.



dritten Tage wird durch die ersten Gasblasen die beginnende Zersetzung angezeigt. Die stärkste Gasentwicklung findet am fünften bis achten Tage statt, von da ab lässt sie allmählig nach, ohne jedoch auch nach vier Wochen gänzlich aufzuhören. Das von Kali nicht absorbirte Gas besteht nur aus Wasserstoff. Weder durch den Rauschbrandbacillus, noch durch B. liquefaciens magnus oder spinosus wird aus Serumeiweiss Grubengas entwickelt.

Die Verarbeitung der vergährten Flüssigkeit[1] geschah in folgender und zwar in allen Versuchen gleicher Weise, nachdem ich gesehen habe, dass wenigstens, was die mit Wasserdämpfen flüchtigen und die aromatischen Producte betrifft, durch alle die drei untersuchten Pilzarten die gleichen Substanzen entstehen.

Nach Öffnen des Kolbens wurde zuerst die Flüssigkeit bezüglich der Reinheit der ausgesäten Mikroben mikroskopisch untersucht und Übertragungen auf Nähragar und Nährgelatine gemacht. Ausser beweglichen Bacillen waren in den vergährten Flüssigkeiten stets sporenhaltige und auch freie Sporen in Menge vorhanden. Der Kolbeninhalt wurde dann in einer tubulirten Retorte mit krystallisirter Oxalsäure — auf je 50 *g* trockenen Eiweisses 20 *g* der Säure — versetzt und destillirt. In das Destillat gehen über ausser den später zu beschreibenden gasförmigen Producten noch die flüchtigen Fettsäuren bis zur Capronsäure inclusive. Dagegen finden sich darin weder Phenol noch Indol oder Skatol. Auch enthalten die Destillate keine Alkohole der Fettreihe. Als ich ein Destillat, herrührend von 150 *g* zersetzten Eiweisses, mit Soda neutralisirt und mit Äther ausgeschüttelt habe, hinterliess der bei gelinder Wärme abdestillirte Äther einen geringen flüssigen Rückstand, der keines von den aromatischen

[1] Meinen früheren Auseinandersetzungen entsprechend (siehe Archiv für experiment. Pathol. von Naunyn und Schmiedeberg, Bd. 21, S. 299 und ff., „die Anaërobiose und die Gährungen" von M. Nencki), bezeichne ich jede Zersetzung organischer, also auch stickstoffhaltiger Substanzen durch Anaëroben mit dem Worte Gährung. Gährung ist Leben ohne atmosphärischen Sauerstoff, gleichgiltig ob vorwiegend in stickstofffreien oder stickstoffhaltigen Nährmedien. Viele Spaltpilze haben die Fähigkeit sowohl Kohlehydrate und sonstige stickstofffreie, als auch Eiweiss- und andere stickstoffhaltige Substanzen bei Luftausschluss zu zersetzen. Der Name Fäulniss, worunter im gewöhnlichen Leben Zersetzung organischer Substanzen unter Bildung übelriechender Producte verstanden wird, sollte aus der Terminologie der Gährungschemie ganz verschwinden. Ob etwas angenehm oder schlecht riecht, ist für das Wesen der Gährungen nebensächlich. Die sogenannten Gährungen durch Oxydation, wie z. B. die Bildung der Essigsäure aus Alkohol durch Spaltpilze sind daher sensu strictiori keine Gährungen mehr. Die Zersetzungen organischer Substanzen durch Pilze mittelst atmosphärischen Sauerstoffes würde man passend mit dem Worte „Verwesung" bezeichnen.

flüchtigen Producten enthielt, aus welchem aber nach Zusatz von Pottasche einige Cubikcentimeter einer leicht beweglichen, oben aufschwimmenden Flüssigkeit sich abschieden, die sowohl durch den Siedepunkt, als auch die Dampfdichte als Äthylalkohol sich auswiesen. Ich hielt mit Rücksicht auf die kürzlich publicirten Versuche von Vitali[1] den erhaltenen Alkohol für ein Spaltungsproduct aus dem Eiweiss, überzeugte mich aber bald, dass dies ein Irrthum war, indem der zur Extraction verwendete Äther Alkohol enthielt, und als ich bei Wiederholung des Versuches ein Destillat von vergährtem Eiweiss durch Rauschbrandbacillen statt mit Äther mit vollständig alkoholfreiem Schwefelkohlenstoff extrahirte, fehlte der Alkohol gänzlich.

Nachdem zur Entfernung der flüchtigen Producte der Retorteninhalt auf etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens abdestillirt war, wurde er noch heiss filtrirt und auf flachen Schalen auf dem Wasserbade bis zum starken Syrup und beginnender Krystallisation der Oxalsäure eingedampft. Ausser der Oxalsäure scheiden sich hier beim Erkalten noch die oxalsauren Alkalien und etwas Leucin ab. Die syrupige Masse wird dann in Flaschen gebracht und mit Äther drei bis viermal ausgeschüttelt. Der in Äther unlösliche Rückstand enthält ausser den genannten Stoffen noch Peptone und basische Producte an Oxalsäure gebunden. Aus dem ätherischen Auszug scheidet sich nach Abdestilliren des Äthers und Zusatz von Wasser eine schwere, darin untersinkende gelbliche Flüssigkeit, welche ausser geringen Mengen flüchtiger Fettsäuren die drei folgenden aromatischen Säuren enthält: 1. die Phenylpropionsäure, 2. die Paraoxyphenylpropionsäure (Hydroparacumarsäure) und 3. die Skatolessigsäure. Es sind diese drei Säuren allein, welche aus dem vergährten Eiweiss in den Äther übergehen. Bei vielfacher Wiederholung dieser Versuche, wobei mehr als 100 *l* der Eiweisslösung verarbeitet wurden, habe ich stets nur diese drei Säuren erhalten. Ihre Menge ist je nach der Dauer, sowie der angewendeten Pilzart verschieden. Die grösste Menge der Skatolessigsäure wird nach drei- bis vierwöchentlicher Gährung des Eiweisses mit Rauschbrandbacillen erhalten. Bei Anwendung

[1] Maly's Jahresbericht für 1887, S. 4.

B. liquefaciens magnus oder spinosus war ihre Menge stets geringer. Nach achttägiger Digestion von Eiweiss mit B. liquefaciens magnus in Stickstoffatmosphäre erhielt ich z. B. aus 150 *g* Eiweiss, 0·6 *g* analytisch reine Phenylpropionsäure, 0·34 *g* ebensolche Paraoxyphenylpropionsäure und keine Skatolessigsäure. Sie entsteht hier erst nach zwei bis drei Wochen. Die Trennung und Reindarstellung dieser drei Säuren ist ziemlich schwierig und mit Verlusten verbunden. Am zweckmässigsten erwies sich folgendes Verfahren:

Die Ätherauszüge von $^1/_2 - 1$ *kg* zersetzten Eiweisses werden mit überhitztem Dampf destillirt, so lange bis das Destillat noch sauer reagirt. Es verflüchtigen sich hier die Fettsäuren und die Phenylpropionsäure, während die Hydroparacumarsäure und die Skatolessigsäure als öliger Rückstand hinterbleiben. Dieser Rückstand wird in heissem Wasser gelöst und filtrirt. Das warme Filtrat wird beim Erkalten trüb, indem sich zunächst ein Harz ausscheidet, wovon abfiltrirt wird und nöthigenfalls diese Operation mehrmals wiederholt, bis das Filtrat beim Erkalten klar bleibt. Man kühlt jetzt in Eiswasser ab, worauf sich nach einigen Stunden die Skatolessigsäure in Prismen oder unregelmässig gezackten sechsseitigen Tafeln, die dem salpetersauren Harnstoff ähnlich sind, ausscheidet. Beim Einengen der Mutterlauge scheidet sich noch mehr davon ab, während die letzte Krystallisation aus der im Wasser leicht löslichen Hydroparacumarsäure besteht.

Die Skatolessigsäure

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix} \overset{CH_3}{C} \\ NH \end{matrix}\right\rangle C-CH_2-CO_2H,$$

die bisher weder synthetisch, noch als Spaltungsproduct des Eiweisses dargestellt worden ist, ist in kaltem Wasser wenig löslich, viel leichter in heissem, wie überhaupt ihre Löslichkeit in Wasser eine grössere ist, als wie die der Skatolcarbonsäure, von welcher letzteren mir Herr Professor Salkowski ein Muster zum Vergleich freundlichst übersandte. In Alkohol und Äther ist sie

sehr leicht löslich, ebenso in verdünnter Essigsäure. Im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 134° (uncorrigirt). Als eine grössere Partie im Reagenzröhrchen auf 200° erhitzt wurde, blieb die Substanz unverändert. Sie erstarrte beim Erkalten krystallinisch und konnte durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden; allerdings enthielt die Lösung offenbar auch Spuren von Skatol, da nach Zusatz von Salzsäure und Pikrinsäure sich einige rothe Kryställchen der Skatol-Pikrinsäureverbindung absetzten. Erst als die Säure zum Sieden erhitzt wurde, bräunte sie sich und es trat deutlich der Geruch nach Skatol auf, das durch Ausziehen der Masse mit heissem Wasser und Fällen mit Pikrinsäure leicht nachweisbar war.

Das aus heissem Wasser noch einmal umkrystallisirte und über SO_4H_2 getrocknete Präparat ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·2133 *g* gaben 0·5475 *g* CO_2 und 0·117 *g* H_2O oder 70·00% C und 6·09% H.

0·2021 *g* gaben im Zulkowski'schen Apparate 13·8 cm^3 N gas bei 15·8° T und 700 *mm* Bst. = 7·34% N.

0·2019 *g* von einer andern Darstellung herrührend, gaben 0·5200 *g* CO_2 und 0·1068 *g* H_2O oder 69·74% C und 5·87% H.

0·1627 gaben 10·8 cm^3 N gas bei 17° T und 717 *mm* Bst. = 7·27 % N.

Versuch			Die Formel $C_{11}H_{11}NO_2$ verlangt
C ...	70·00 und	69·74%	C ... 69·84%
H ...	6·09 „	5·87 „	H ... 5·87 „
N ...	7·34 „	7·27 „	N ... 7·40 „

Als die empfindlichste Reaction auf Skatolcarbonsäure beschreibt Salkowski die folgende:[1] Man versetzt eine Lösung von 1 : 10,000 mit einigen Tropfen Salzsäure, dann mit 2—3 Tropfen einer ganz dünnen Eisenchloridlösung und erhitzt. Es färbt sich dann die Mischung noch vor dem Sieden intensiv violett. Lösungen von 1 : 100000 zeigten die Reaction noch sehr ausgeprägt und unverkennbar, nur muss der Eisenchloridzusatz noch geringer gewählt werden. Macht man die Reaction mit

[1] Zeitschrift für physiol. Chem. Bd. 9, S. 25.

stärkeren Lösungen (1 : 1000), so tritt eine intensive Kirschfarbe auf; der Salzsäurezusatz muss hierbei etwas grösser gewählt werden, ebenso der Zusatz von Eisenchlorid.

Eine wässerige Lösung der Skatolessigsäure gibt mit Eisenchlorid eine weissliche Trübung. Beim Erwärmen wird die Trübung ziegelroth, und beim Erkalten bildet sich ein ziegelrother Niederschlag. Werden concentrirtere Lösungen angewendet, so färbt sich die Lösung feuerroth bis kirschroth.

Ein viel besseres Reagens auf die Skatolessigsäure, das mir zu ihrer Auffindung sehr nützlich war und auch zur quantitativen Bestimmung derselben benutzt werden kann, ist das salpetrigsaure Kali. Versetzt man eine Lösung, die Skatolessigsäure enthält, mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali und säuert mit etwas Essigsäure an, so bildet sich in wenigen Augenblicken ein Magma von feinen gelben Krystallnadeln der Nitrosoverbindung. Ich habe diese Reaction zuerst gelegentlich einer Untersuchung, die Herr Dr. Kerry aus Wien in meinem Laboratorium über die Zersetzung des Eiweisses durch die Bacillen des malignen Oedems angefangen hat, und die er in Wien weiter fortsetzen wollte, aufgefunden. Die Nitrososkatolessigsäure ist in Wasser unlöslich. Aus reiner Skatolessigsäure wird sie am zweckmässigsten so dargestellt, dass die letztere in essigsäurehaltigem Wasser gelöst und unter Kühlung in Eiswasser mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali im Überschusse unter Umrühren versetzt wird. Der sofort entstandene Krystallbrei wird auf dem Filter sorgfältig ausgewaschen und zunächst auf Fliesspapier, sodann über SO_4H_2 getrocknet. Die Verbrennungen, namentlich die Stickstoffbestimmung, da der Körper beim Erhitzen verpufft, müssen vorsichtig ausgeführt werden. Gegen Ende, um den letzten Rest des Stickstoffes auszutreiben, ist es nothwendig stark zu glühen. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel

$$C_9H_7N(NO)CH_2CO_2H$$

überein.

0·2087 *g* gaben 24·2 *cm*³ N gas bei 16° T und 706 *mm* Bst. oder 12·51 % N.

0·2156 *g* gaben 0·4804 *g* CO_2 und 0·0972 *g* H_2O = 60·75% C und 5·00% H.

0·2343 g gaben 0·5208 g CO_2 und 0·1012 g H_2O = 60·61% C und 4·79% H.

Versuch	Die Formel $C_9H_7N(NO)CH_2CO_2H$ verlangt
C ... 60·75 und 60·61%	C ... 60·55%
H ... 5·00 „ 4·79 „	H ... 4·59 „
N ... 12·51%	N ... 12·84 „

Die Nitrososkatolessigsäure ist leicht zersetzbar, wesshalb sie auch aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, nicht umkrystallisirt werden konnte. In Äther ist sie ebenfalls leicht löslich, weniger in Ligroin. Von Alkalien wird sie leicht gelöst und daraus durch Salzsäure gefällt. Allem Anscheine nach findet auch hierbei eine partielle Zersetzung statt. Im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 135° unter Gasentwickelung. In Phenol gelöst, gibt sie nach Zusatz von Schwefelsäure und gelindem Erwärmen einen braunrothen Farbstoff, der sich in Alkalien mit schön blauer Farbe löst, ein Beweis dass der Körper wirklich eine Nitroso- und nicht Isonitrosoverbindung ist. Auch die Skatolcarbonsäure gibt mit Essigsäure und salpetrigsaurem Kalium eine in haarfeinen gelben Nadeln krystallisirende Nitrosoverbindung, die sich nur etwas langsamer, als die Nitrososkatolessigsäure ausscheidet. Ich habe den Körper nicht analysirt und constatirte nur, dass er ebenfalls die Liebermann'sche Reaction gibt.

Um die Phenylpropionsäure von den flüchtigen Fettsäuren zu trennen, werden die mit Wasserdämpfen übergegangenen Säuren mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdunstet und mit verdünnter Schwefelsäure im Verhältnis von 1 : 2 angesäuert und mit Äther extrahirt. Zur Reindarstellung der Phenylpropionsäure habe ich mich hier wie schon früher des schön krystallisirenden, in verdünntem Alkohol schwer löslichen Zinksalzes bedient. Der nach Abdestilliren des Äthers hinterbliebene Rückstand wurde mit etwa dem zehnfachen Volumen Wasser versetzt und in einer Schale auf dem Wasserbade so lange Alkohol zugesetzt, bis die anfänglich ölig abgeschiedene Säure wieder in Lösung geht. Man setzt jetzt Zinkoxydhydrat im Überschusse zu, erhitzt zum Kochen und filtrirt heiss. Das beim Erkalten aus-

krystallisirte Salz wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Salz enthält Krystallwasser, das es aber vollständig beim Trocknen im Exsiccator über SO_4H_2 verliert. Ein so aus einer Rauschbrandcultur erhaltenes Zinksalz ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·2632 *g* des Salzes im offenen Rohre verbrannt gaben 0·574 *g* CO_2, 0·1206 *g* H_2O und 0·058 *g* ZnO oder in Procenten 59.4% C, 5·09% H und 17·68% Zn. Die Formel $(C_9H_9O_2)_2Zn$ verlangt: C 59·5% H 4·96% und Zn 17·4%.

Die aus einer Cultur von B. liquefaciens magnus aus dem Zinksalze abgeschiedene freie Säure — Schmelzpunkt 47·5° — ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·204 *g* gaben 0·5399 *g* CO_2 und 0·1267 *g* H_2O = 72·17% C und 6·90% H.

Die aus der Cultur von B. spinosus ebenso erhaltene Säure — Schmelzpunkt 47° — ergab folgende Zahlen:

0·2387 *g* gaben 0·6304 *g* CO_2 und 0·1510 *g* H_2O oder 72·02% C und 7·02% H. Die Formel der Phenylpropionsäure = $C_9H_{10}O_2$ verlangt 72·0% C und 6·66% H.

Die Phenylpropionsäure bildet den Hauptbestandtheil der in Ätherextract übergehenden aromatischen Säuren. Ich muss jedoch genaue quantitative Angaben hierüber einer späteren Untersuchung vorbehalten. Anfangs suchte ich die aromatischen Säuren statt sie durch Destillation im Dampfstrome zu trennen, durch fractionirte Krystallisation der Zinksalze zu isoliren. Es gelingt dies mit der Phenylpropionsäure und Hydroparacumarsäure. Das Zinksalz der Skatolessigsäure ist in verdünntem Alkohol leichter löslich, als das der Phenylpropionsäure. Eine vollständige Trennung der beiden Säuren ist aber auf diesem Wege nicht möglich. Es gelingt wohl als erste Krystallisation reines phenylpropionsaures Zink zu erhalten. Die späteren Krystallisationen aber bestehen stets aus einem Gemenge der beiden Salze im wechselnden Verhältniss. Vortheilthafter ist es aber auf diese Weise die Hydroparacumarsäure zu isoliren. Die durch Zersetzen der Zinksalze abgeschiedenen öligen Säuren werden abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade concentrirt.

Aus der eingeengten Lauge krystallisirt die Hydroparacumarsäure leicht aus und es bedarf nur eines einmaligen Umkrystallisirens um sie rein zu erhalten. Beim Destilliren im Dampfstrome hinterbleibt als nicht flüchtig neben der Skatolessigsäure auch die Hydroparacumarsäure. Sie ist aber durch das lange Erhitzen zum Theil verharzt und nur schwer oder gar nicht zum Krystallisiren zu bringen. Ein auf obige Weise aus Rauschbrandcultur erhaltenes Präparat ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0·2641 *g* der Substanz gaben 0·6293 *g* CO_2 und 0·145 *g* H_2O oder 64·98% C nnd 6·1% H. Die Formel

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}OH\\ CH_2-CH_2-CO_2H\end{matrix}\right.$$

verlangt 65·06% C und 6·02% H.

Der Schmelzpunkt des analysirten Präparates lag bei 125°.

Auf gleiche Weise habe ich auch aus den Culturen des B. liquefaciens magnus und B. spinosus die Paraoxyphenylpropionsäure in reinem Zustande dargestellt, doch begnügte ich mich hier mit der Schmelzpunktbestimmung und der Reaction mit dem Millon'schen Reagens. Die Gegenwart der Oxyphenylpropionsäure war übrigens auch durch die Rothfärbung mit salpetrigsaurem Kali stets zu erkennen. Während die Phenylpropionsäure mit diesem Reagens keinen Niederschlag oder Färbung gibt, die Skatolsäuren in ihre krystallinische, rein gelbe, in Wasser unlösliche Nitrosoverbindung verwandelt werden, sind es nur die Oxysäuren, welche sich damit roth färben. Hervorheben will ich, dass ausser den drei genannten Säuren, ich weder die Phenylessigsäure, noch die Benzoësäure und die respectiven hydroxylirten Säuren in dem Ätherextracte auffinden konnte, obgleich ich besonders darauf geachtet habe. Diese Thatsache ist sowohl für die Kenntniss der anaërobiotischen Gährung, als wie auch des Eiweissmolekül's von hohem Interesse. Alle Forscher, die sich in den letzten Jahren mit der Eiweisschemie beschäftigt haben, sind darüber einig, dass ausser der hydroxylirten propionsäure — dem Tyrosin — in dem [illegible]

die Phenylamidopropionsäure enthalten sei. So äussert sich z. B. E. Schulze,[1] welcher zuerst die Phenylamidopropionsäure unter den Producten der Eiweisszersetzung aufgefunden hat, „es sei höchst unwahrscheinlich, dass diese Säure sich aus dem Tyrosin gebildet habe, man wird vielmehr anzunehmen haben, dass sie aus einer im Eiweissmolekül vorhandenen Atomgruppe hervorgegangen ist.“ Auch Salkowski l. c. S. 510, acceptirt die Anschauung, dass im Eiweiss präformirte Phenylamidosäure einen grösseren Antheil an den durch Spaltung entstehenden flüchtigen aromatischen Säuren habe, als das Tyrosin. Auf Grund der mitgetheilten Resultate bin ich in Übereinstimmung mit Salkowski (vergl. dessen „Lehre vom Harn“ S. 26.) der Ansicht, dass in dem Eiweissmolekül nicht zwei, sondern drei aromatische Gruppen, und zwar das Tyrosin, die Phenylamidopropionsäure und die Skatolamidoessigsäure präformirt sind. Bei der anaërobiotischen Gährung des Eiweisses, wo die Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff ausgeschlossen ist, findet nur durch den nascirenden Wasserstoff die Umwandlung der drei im Eiweissmolekül enthaltenen Amidosäuren in Ammoniak und die respective stickstoffreie Säure statt. Baumann[2] fand, dass Tyrosin mit faulendem Pankreas in offenem Gefässe bei Bruttemperatur digerirt, in Ammoniak und Oxyphenylpropionsäure zerfällt. Die Zersetzung erfolgt hier nach der Gleichung:

$$C_9H_{11}NO_3 + H_2 = C_9H_{10}O_3 + NH_3.$$

Unter ähnlichen Verhältnissen wird die Phenylamidopropionsäure von Schulze[3] in Phenylessigsäure verwandelt.[4] Die Reaction verläuft hier in zwei Phasen, indem durch Wasserstoff zunächst Ammoniak und Phenylpropionsäure entstehen und bei

[1] Zeitschrift für physiol. Chem. Bd. 9, S. 88.

[2] Berl. chem. Ber. Jahrgang 1879, S. 1451.

[3] Nach den Untersuchungen von E. Schulze und E. Nägeli (Zeitschrift für physiol. Chem., Bd. 11, S. 201) ist die aus Lupinenkeimlingen und aus Eiweisstoffen erhaltene Amidosäure eine optisch active Modification der Phenylamidopropionsäure von Erlenmeyer und Lipp (Ann. Chem. Pharm. Bd. 219, S. 194) und kann ebenfalls in Tyrosin verwandelt werden.

[4] Zeitschrift für physiol. Chem. Bd. 7, S. 282.

Luftzutritt die letzte zu Phenylessigsäure oxydirt wird. Ist, wie in meinen Versuchen, der Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs ausgeschlossen, dann bleibt die Reaction nur bei der ersten Phase und so erklärt es sich, dass ich nur die drei genannten aromatischen Säuren und keines von ihren weiteren Oxydationsproducten erhalten habe. Sie entstehen erst bei Luftzutritt und wenn wir annehmen, dass die drei Amidosäuren im Eiweiss präformirt sind, so lässt sich durch Oxydation und Spaltung der daraus hervorgegangenen aromatischen Säuren die ganze Serie der bei der Eiweissgährung und Verwesung aufgefundenen Producte auf die einfachste Weise erklären.

So entstehen aus der Phenylamidopropionsäure:

1. $C_6H_5 . CH_2 . CH(NH_2) . CO_2H + H_2 = C_6H_5CH_2 . CH_2 . CO_2H + NH_3$
Phenylpropionsäure

$C_6H_5CH_2 . CH_2 . CO_2H + O_3 = C_6H_5CH_2 . CO_2H + CO_2 + H_2O$
Phenylpropionsäure — Phenylessigsäure

$C_6H_5CH_2 . CO_2H + O_3 = C_6H_5CO_2H + CO_2 + H_2O$
Phenylessigsäure — Benzoësäure

und ausserdem

$C_6H_5 . CH_2 . CH(NH_2) . CO_2H = C_6H_5CH_2 . CH_2 . NH_2 + CO_2$
Phenylamidopropionsäure — Phenylethylamin

Aus dem Tyrosin:

2. $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CH_2 . CH(NH_2) . CO_2H \end{matrix} \right. + H_2 =$

$C_6H_4 = \left\langle \begin{matrix} OH \\ CH_2 . CH_2 CO_2H \end{matrix} \right. + NH_3$
Paraoxyphenylpropionsäure

$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CH_2 . CH_2 . CH_2CO_2H \end{matrix} \right. + O_3 =$
Paraoxyphenylpropionsäure

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ CH_2 \,.\, CO_2H \end{matrix}\right. + CO_2 + H_2O$$

Paraoxyphenylessigsäure

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ CH_2 . CO_2H \end{matrix}\right. = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix}\right. + CO_2$$

Paraoxyphenylessigsäure — Parakresol

$$O_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix}\right. \quad O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}\right. + CO_2 + H_2O$$

Parakresol — Paraoxybenzoësäure

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}\right. = C_6H_5 . OH + CO_2$$

Paraoxybenzoësäure — Phenol

und aus der Skatolamidoessigsäure

$$3. \; C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \diagup CH_3 \\ NH \end{matrix}\right\rangle C . CH(NH_2) . CO_2H + H_2 =$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \diagup CH_3 \\ NH \end{matrix}\right\rangle C . CH_2 . CO_2H + NH_3$$

Skatolessigsäure

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \diagup CH_3 \\ NH \end{matrix}\right\rangle C . CH_2 . CO_2H + O_3 =$$

Skatolessigsäure

$$= C_6H_4\langle\begin{matrix} C(CH_3) \\ NH \end{matrix}\rangle C.CO_2H + CO_2 + H_2O$$

Skatolcarbonsäure

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} C(CH_3) \\ NH \end{matrix}\rangle C.CO_2H =$$

Skatolcarbonsäure

$$= C_6H_4\langle\begin{matrix} C(CH_3) \\ NH \end{matrix}\rangle CH + CO_2$$

Skatol

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} C(CH_3) \\ NH \end{matrix}\rangle CH + O_3 =$$

Skatol

$$= C_6H_4\langle\begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix}\rangle CH + CO_2 + H_2O$$

Indol

Selbstverständlich will ich nicht behaupten, dass die Zersetzung der drei aromatischen Amidosäuren succesive nach dem hier aufgestellten Schema verläuft. In vielen Fällen dürften aus den Amidosäuren die Endproducte, wie z. B. Phenol oder Indol sofort entstehen. Es hängt dies von der Temperatur, Luftzutritt und vor allem von den an der Zersetzung des Eiweisses betheiligten Spaltpilzen ab. Wie weiter unten gezeigt werden soll, sind in den Rauschbrandgeschwülsten nicht allein die Rauschbrandbacillen enthalten, sondern noch andere Mikroben und unter diesen ein sehr wirksames Ferment: der Micrococcus acidi paralactici. Entnimmt man nun die seröse Flüssigkeit direct aus der Geschwulst des Thieres und impft damit steriles Serumeiweiss, so kann es vorkommen, wie wir dies wiederholt beob-

achtet haben, dass daraus in Kohlensäureatmosphäre und bei Bruttemperatur in reichlichen Mengen Skatol gebildet wird; was bei Impfung mit reinen Rauschbrandbacillen nie der Fall ist. Es ist also ein Spaltpilz vorhanden, der direct, sei es aus Eiweiss, sei es aus der Amidoskatolessigsäure Skatol abspaltet. Die Amidoskatolessigsäure ist bis jetzt als Spaltungsproduct des Eiweisses noch nicht nachgewiesen worden. Ich glaube jedoch dieselbe als Muttersubstanz der Skatolessigsäure im Eiweissmolekül annehmen zu müssen. Bei der relativen Beständigkeit der Skatolessigsäure, ihrer Löslichkeit in Äther und dem charakteristischen Verhalten gegen salpetrige Säure, wäre sie kaum der Aufmerksamkeit früherer Forscher entgangen, wenn sie als solche im Eiweiss präformirt enthalten wäre.

Vom Eiweiss unterscheidet sich Leim dadurch, dass er bei seiner Zersetzung weder Tyrosin, noch Skatol oder Indol, wohl aber Benzoësäure liefert. Ich bin daher der Ansicht, dass im Leim kein Tyrosin oder Skatolamidoessigsäure, dagegen die Phenylamidopropionsäure präformirt ist. Die Gegenwart dieser letzteren Säure im Molekül des Leims ist übrigens durch E. Schulze[1] wenn nicht sicher nachgewiesen, so doch höchst wahrscheinlich geworden. Die Versuche, welche den Nachweis dieser Säure im Leim bezwecken, sind übrigens in meinem Laboratorium im Gange. Ich theile daher die vor Kurzem ausgesprochene Ansicht meines verehrten Freundes Maly[2] hierüber nicht und finde gerade in der Vertheilung der aromatischen Gruppen einen wesentlichen Unterschied zwischen Eiweiss und Leim.

Ich habe oben als ein Spaltungsproduct der Phenylamidopropionsäure das Phenylethylamin aufgenommen. Nach den Beschreibungen dieser Base von Erlenmeyer und Lipp,[3] sowie Schultze zweifle ich nicht daran, dass die von mir vor 13 Jahren bei der Fäulniss von Leim mit Pankreas erhaltene Base von der Formel $C_8H_{11}N$ Phenylethylamin ist. Bei meiner Anwesenheit in Paris im vorigen Jahre hat mir Professor Gautier seine Collidin-

[1] Zeitschrift für physiol. Chem., Bd. 9. S. 121.

[2] ... Akademieberichte, Bd. 98, S. 19, Jänner 1889.

[3] ...tzung der Gelatine und des Eiweisses bei der ... 1876.

basen gezeigt und ich konnte mich überzeugen, dass sie ganz verschieden von der meinigen waren.

Wie viel dem Gewichte nach Eiweiss in seinem Molekül aromatische Säuren enthält, lässt sich jetzt nicht genau angeben. Wenn man jedoch bedenkt mit wie viel Verlust ihre Isolirung verbunden ist, und dass bei der Gährung sie kaum vollständig aus dem Eiweissmolekül abgespalten werden, so dürfte die Annahme, dass etwa der zehnte Theil des Eiweisses aus aromatischen Amidosäuren besteht, nicht weit von der Wahrheit entfernt sein.

Zur Kenntniss der bei der Eiweissgährung auftretenden Gase

von

M. Nencki und **N. Sieber.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Bei der Zersetzung des Eiweisses durch anaërobiotische Spaltpilze, wo kein Indol und Skatol, oder höchstens nur Spuren davon gebildet werden, verbreiten trotzdem die vergährten Lösungen nach Öffnen des Kolbens einen sehr unangenehmen Geruch, der auch schon den während der Gährung entwickelten Gasen anhaftet. Es war auch die Untersuchung der Gase, welche uns zur Auffindung des übelriechenden Productes führte. Wir beabsichtigten die, durch den *B. liquefaciens magnus* aus Eiweiss entwickelten Gase zu analysiren. Zu dem Zwecke wurde nach erfolgter Infection die Luft durch Stickstoff vollkommen ausgetrieben, und erst am 13. Tage der Gährung das aus dem Kolben entweichende Gas aufgefangen. Wir theilen hier die erhaltenen Zahlen ausführlich mit, und bemerken nur, dass da, wo das Gas über Kali gestanden ist, es als trocken in Rechnung gebracht wurde. Es bedeutet hier V' das abgelesene Gasvolumen, D den Quecksilberdruck in *mm*, T die Temperatur und V^0 das auf 760 *mm* Quecksilberdruck und 0° T reducirte Gasvolumen.

	V'	D	T	V^0
Aufgefangenes Gasvolum	100·5	710	11	90·23
Nach Absorption mit Kali	8·2	253	10	2·62

	V'	D	T	V^0
Von dem nicht absorbirten Gase wurden im Eudiometer zur Verpuffung übergeführt....	2·3	711	10·5	2·05
Nach Zusatz von Sauerstoff	13·0	291	10	4·94
Nach der Explosion	6·6	230	11·3	1·99
Nach Zusatz von Kali......................	5·4	288	9·5	1·96

Der Rest des Gases wurde bis auf eine Spur von alkalischem Pyrogallol absorbirt. Da nach der Explosion durch Kali keine Volumverminderung eintrat, so war auch kein Methan vorhanden Von dem zugesetzten Sauerstoff wurden 0·93 cm^3 verbraucht, entsprechend 1·86 cm^3 Wasserstoff.

Das Gas bestand demnach aus 97·1 Vol. $^0/_0$ von Kali absorbirbaren Gasen und 2·63 Vol. $^0/_0$ Wasserstoff. Der Stickstoff ist durch die Gährungsgase bis auf eine Spur verdrängt worden, woraus auch hervorgeht, dass bei dieser Gährung kein Stickstoff frei wird. Die vom Kali absorbirten Gase konnten aber nicht nur aus Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bestehen. Die zugesetzte Kalikugel hatte einen sehr widrigen Geruch nach faulem Kohl. Wir haben das Kali in Wasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure angesäuert, wobei der unangenehme Geruch noch deutlicher hervortrat. In der angesäuerten Lösung erzeugte Sublimat und Silbernitrat weissen Niederschlag, Bleiacetat und Kupfersulfat einen gelbbraunen. Es brachte uns dies auf die Vermuthung, dass das Gas auch mit Metallen Verbindungen eingehe, und der widrige Geruch von einem mercaptanartigen Körper herrühre.[1] Es zeigte sich in der That, dass, wenn wir die bei der

[1] Nach E. Fischer und F. Penzoldt werden vom menschlichen Geruchssinne als Minimum noch $\frac{1}{460.000.000}$ *mgrm* Mercaptan wahrgenommen. Die bisher als empfindlichst geltende Methode, kleine Substanzmengen wahrzunehmen, die Spectralanalyse, wird also von unserem Geruchsorgane übertroffen; spectralanalytisch kann nämlich nur noch $\frac{1}{1,400.000}$ *mgrm*

Gährung entwickelten Gase in eine Lösung von Sublimat oder Bleiacetat leiteten, der unangenehme Geruch fast völlig verschwand, wobei das Metall durch das Gas gefällt wurde. Der Niederschlag bestand zum grössten Theil aus Schwefelblei, respective aus dem Doppelsalze $HgS + HgCl_2$. Doch war stets dabei auch die übelriechende, schwefelhaltige Substanz vorhanden. Es war uns klar, dass es sich um einen sehr flüchtigen, mercaptanartigen Körper handelt und das Nächstliegende war, an Methylmercaptan zu denken. Bei der Durchsicht der auf diesen Körper bezüglichen Literatur fanden wir dann die vor Kurzem publicirte schöne Untersuchung von Peter Klason: Über Darstellung von Sulfhydraten und Sulfiden des Methans und Aethans.[1] Wir gestehen es offen, es wäre uns kaum möglich, ohne die Kenntniss der Arbeit Klason's das Methylmercaptan als Product der Eiweissgährung nachzuweisen und rein darzustellen. Seit nämlich Dumas und Peligot[2] das Methylmercaptan durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf den neutralen Schwefelsäuremethylester erhalten haben, wird von allen späteren Autoren das Methylmercaptan als eine leichte, in Wasser nur wenig lösliche, und bei 21° siedende Flüssigkeit beschrieben. Erst Klason zeigte, dass die Präparate von Gregory, sowie Obermeyer nur ein mit Methylsulfhydrat verunreinigtes Methylsulfid waren. Reines, nach seiner Vorschrift dargestelltes Methylsulfhydrat siedet schon bei 5·8° bei 752 *mm* Barometerdruck, und ist somit bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, das in condensirtem Zustande „eine farblose, dünnflüssige und ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr abscheulichem, faulem Weisskohl sehr ähnlichem Geruche darstellt.“ Schon sehr geringe Mengen Methylsulfid erhöhen den Siedepunkt des Mercaptans beträchtlich. Wir haben nun versucht, durch Auffangen der bei der Gährung des Serumeiweisses durch verschiedene Mikroben entwickelten Gase in einer Lösung von Quecksilbercyanid, wobei das Methylmercaptan in Form mikroskopischer viereckiger Prismen von der Zusammensetzung $(CH_3S)_2Hg$ ausfällt, dieses Körpers habhaft zu werden. Es gelang

---

Natrium nachgewiesen werden, während obige Mercaptanmenge mehr als 300 Mal kleiner ist. (Vergl. Maly's Jahresbericht für 1886. S. 324.)

[1] Berl. chem. Ber. 1887. S. 3407.

[2] Ann. ch. phys. (2) 58, p. 32.

uns jedoch nicht, aus den entstandenen Niederschlägen, die vorwiegend aus Schwefelquecksilber bestanden, das Methylmercaptan zu isoliren. Aus den Culturen des *B. liquefaciens magnus*, der relativ die grösste Menge des Gases zu bilden scheint, und von dem schon sein Entdecker Dr. Lüderitz[1] sagt, dass er in der Nährlösung ein Gas entwickelt von sehr unangenehmem, an alten Käse und Zwiebeln erinnernden Geruch, gelang es uns, durch Erwärmen des Quecksilberniederschlages mit Salzsäure ein Gas zu entwickeln, das den charakteristischen Geruch des Methylmercaptans besass, und in eine Lösung von Cyanquecksilber geleitet, einen weissen krystallinischen Niederschlag erzeugte, jedoch in so geringer Menge, dass er eben nur hinreichte, um darin die Gegenwart von Schwefel zu constatiren. Zu sicherem Ergebniss hat uns dagegen ein Gährungsversuch, wo statt Serumeiweiss gekochtes Ochsenfleisch angewendet wurde, geführt.

Den Ärzten und pathologischen Anatomen ist die krankhafte Veränderung bekannt, bei welcher in der Schleimhaut des Magens, des Darms, der Harnblase und der Vagina sich Luftcysten bilden, welche die Mucosa in die Höhe treiben, so dass sie mit Gasblasen bedeckt erscheint. Professor Klebs in Zürich fand, dass im Innern dieser Luftcysten Mikroorganismen vorkommen, und schloss, dass zwischen beiden wohl ein ursächlicher Zusammenhang bestehen möge. Auf seine Anregung hin wurden dann von W. Eisenlohr[2] die pathologischen Veränderungen der Gewebe, sowie der sie bewirkenden Mikrobe und seine Lebensbedingungen studirt. Im verflossenen Winter sind hier drei Fälle von Magen- und Darmemphysem zur Section gekommen, und Herr Prof. Langhans hatte die Freundlichkeit, uns die frischen Präparate behufs bacteriologischer Untersuchung zu übergeben. Wir haben daraus den gleichen Mikroben, wie ihn Eisenlohr beschreibt, isolirt. Es sind dies Kurzstäbchen, 1 μ lang, von ovaler Gestalt, so dass der Längsdurchmesser den Querdurchmesser nur um ein Geringes übertrifft. Charakteristisch für ihr Wachsthum ist die Bildung von zahlreichen, manchmal grossen Gas-

---

[1] Zeitschr. f. Hygiene. Bd. 5. S. 147. 1888.

[2] Beiträge zur pathologischen Anatomie und zu[illegible] logie, redigirt von Ziegler und Nauwerck. Bd. 3

blasen in der Nährgelatine und Nähragar. Die Zersetzung des Eiweisses und der Kohlehydrate durch Emphysembacterien soll später beschrieben werden.

600 *g* kleingehacktes Fleisch und 3 *l* Wasser wurden steril gemacht, dann mit diesen Bacterien geimpft, die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben und bei Bruttemperatur stehen gelassen. Die Gährung war hier ziemlich träge und nur von schwacher Gasentwicklung begleitet. Nach 45 Tagen wurde der Kolbeninhalt aus einer tubulirten Retorte mit 20 *g* Oxalsäure destillirt. Das andere Ende des Kühlers wurde mittelst eines gut schliessenden Korkes mit einem Kölbchen verbunden, das dazu diente, die Wasserdämpfe und die flüchtigen Fettsäuren zurückzuhalten. Die bei der Destillation entweichenden Gase passirten aus dem Kölbchen zwei mit 3% Cyanquecksilberlösung gefüllte Kugelapparate, wodurch ausser Schwefelwasserstoff auch Methylmercaptan absorbirt werden müsste. Von Zeit zu Zeit, um Verstopfung durch den entstandenen Niederschlag zu verhüten und der völligen Absorbtion sicher zu sein, wurden die Kugelapparate gewechselt. Ist das vorgelegte Kölbchen zu etwa ein Viertel mit dem Destillate gefüllt, so geht kein Gas mehr über. Der in den Kugelapparaten entstandene Niederschlag wird jetzt auf ein Filter gebracht und sorgfältig ausgewaschen. Er ist zum grössten Theil amorph, und bei mikroskopischer Durchmusterung sieht man nur hie und da undeutliche krystallinische Blättchen. Der Niederschlag ist von grünlichgelber Farbe, welche Färbung an die Stühle nach Gebrauch von Quecksilberpräparaten erinnert. Wir haben ihn noch feucht in einem Kölbchen mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt, mit Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt, und das entweichende Gas in eine 10% Lösung von Bleiacetat geleitet. Es entstand jetzt in der Bleilösung ein gelber krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskope aus schönen, ganz homogenen Tafeln und Prismen bestand, ganz gleich im Aussehen dem Bleisalze, das wir zum Vergleich aus reinem Methylmercaptan dargestellt haben. Die abfiltrirten und gut ausgewaschenen Krystalle wurden an der Luft getrocknet. Ihre Menge betrug etwas über ein Decigramm. Eine Bleibestimmung darin ergab uns folgende Zahlen: 0·142*g* der Substanz gaben 0·1425*g* SO_4Pb oder 68·53% Pb. Die Formel: $(CH_3S)_2Pb$ verlangt

76% Pb. Seither haben wir bei allen von uns untersuchten
hrungen des Eiweisses und des Leims durch die verschieden-
en Mikroben Methylmercaptan in wechselnden Mengen erhalten
nd jetzt, wo die Methode der Reindarstellung gefunden ist, wird
s leicht sein, grössere Quantitäten des Bleisalzes aus vergährten
Eiweisslösungen darzustellen. Ebenso ist es ziemlich sicher, dass
das Methylmercaptan ein constanter Bestandtheil der Dickdarm-
gase ist, und es wird von Interesse sein, die physiologische
Wirkung dieses Gases zu untersuchen. Allem Anscheine nach
werden die höheren Homologen des Methylsulfhydrates auch
von Thieren gebildet. Das dem Iltis nahe verwandte Stink-
thier, das in mehreren Arten in Amerika, Ostindien und Afrika
vorkommt, ist durch die Analdrüsen, welche in den Mastdarm
münden und ein gelbes, stinkendes Öl enthalten, ausgezeichnet.
Dr. O. Loew[1] in München hatte bei seinen Reisen in dem nord-
westlichen Texas im Jahre 1872 Gelegenheit, dieses Öl von
Mephitis texana zu untersuchen. Er sagt hierüber Folgendes:
„Ich hätte mir leicht eine zur Feststellung der chemischen Con-
stitution hinreichende Menge jener interessanten Schwefelver-
bindung verschaffen können, wenn meine sämmtlichen Reise-
gefährten nicht energisch dagegen protestirt hätten; denn der
an mir haftende Geruch war unerträglich. Mit der gesammelten
Menge konnte ich nur qualitativ einige Versuche machen. Das
Öl scheint aus wenigstens zwei Körpern zu bestehen, wovon der
eine, schwefelreichere, sich dem Knoblauchöl ähnlich verhält,
mit Metallsalzen Niederschläge gibt, und von Salpetersäure
äusserst heftig angegriffen wird, der andere aber stickstoffhältig
ist, und eine nach Trimethylamin riechende Basis abspaltet.“
Schon im Jahre 1863 wurden von Swarts[2] im Wöhler'-
schen Laboratorium einige Versuche mit dem Öl angestellt.
Swarts beobachtete ebenfalls die Entstehung einer Base, und
schied das Öl in zwei Theile, einer der bei 105—110° siedete,
ein anderer bei 190—200°. Möglicherweise handelt es sich auch
hier um Methylmercaptan und dessen Homologe.

[1] Ärztliches Intelligenzblatt von München. Mai 1879.
[2] Jahresber. f. Chemie. Jahrg. 1863.

Über die Bildung der Paramilchsäure durch Gährung des Zuckers

von

M. Nencki und N. Sieber.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Bei Herstellung der Reinculturen von Rauschbrandbacillen haben wir gesehen, dass die aus der Geschwulst der Meerschweinchen entnommene Flüssigkeit nicht allein die bisher als die einzige Ursache dieser Krankheit angesehenen beweglichen Bacillen, sondern auch einen anaëroben Micrococcus enthalte. Diese Mikrococcen haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 0·6 μ. Sie besitzen keine Eigenbewegung und erscheinen meistens in Form von Diplococcen; doch auch in längeren Gliedern zu 3, 4—6 vereint; auch in Haufen, ähnlich den Staphylococcusformen.

In hoher Cultur wächst der Micrococcus sowohl in Nährgelatine, wie in glycerinhaltigem Nähragar. Sein Wachsthum, namentlich bei Bruttemperatur ist ein sehr rasches. Schon innerhalb 24 Stunden nach der Impfung treten die Colonien auf, die in den nächsten acht Tagen rasch an Umfang zunehmen. Später scheint ein Stillstand in der Vermehrung einzutreten. Sie verflüssigen Nährgelatine nicht. Sie färben sich nach Gram auch mit wässerigem Methylenblau; am besten jedoch mit Ziehl'scher Fuchsinphenollösung. Die Coccen scheinen eine Kapsel zu besitzen, doch gelang es uns nicht, dieselbe durch Färbung deutlich zum Vorschein zu bringen. Wir bezeichnen diesen Mikroben aus weiter unten anzuführenden Gründen als Micrococcus acidi paralactici. Ob derselbe mit dem kürz-

lich von Gösta Grotenfelt [1] beschriebenen Streptococcus acidi lactici, mit dem er manche Ähnlichkeit hat, identisch ist, wird man erst entscheiden können, wenn der Grotenfelt'sche Pilz auf sein Verhalten zu Kohlehydraten genauer untersucht sein wird. Sterile Milch wird durch unsern Micrococcus bei Bruttemperatur nach 48 Stunden zur Gerinnung gebracht. Bei Zimmertemperatur erst später. Er ist pathogen und bewirkt beim Meerschweinchen Phlegmonen, welche unter geeigneten Umständen zu brandiger Nekrose und Tod des Thieres führen. Wir werden später hierauf zurückkommen.

Arloing [2] fand, dass die Culturen des Micrococcus septicus puerperalis, namentlich aber die Bacillen des malignen Oedems und des Rauschbrandes die verschiedenen Kohlehydrate vergähren. Seine Angaben über die dabei auftretenden Producte sind ziemlich dürftig und lauten wie folgt:

„Si l'on étudie les produits de ces fermentations, on constate:

1. que les gaz sont constitués par un mélange à proportions variables d'acide carbonique et d'hydrogène;

2. que la partie liquide, à réaction plus ou moins acide suivant qu'on a ajouté ou non de la craie à la matière fermentescible, dégage une odeur lactique, et surtout butyrique, prononcée. Nos collègues, M. Péteaux et M. Cazeneuve, ont bien voulu examiner ce liquide et y ont constaté chimiquement la présence de l'acide butyrique. L'alcool est absent. Au commencement de la fermentation, surtout dans la lactose, il existe des traces d'acide lactique. À une certaine période de la fermentation de l'amidon, on décèle manifestement la glycose à l'aide de la liqueur cupro-potassique."

Um die Spaltungsproducte des Zuckers durch die Rauschbrandbacillen zu untersuchen, verfuhren wir folgendermassen: 2 Liter steriler Rinderbouillon [3] aus 1 Kilo Fleisch wurden mit 100 *g* reinen schwach geglühten Kalkcarbonat und 200 *g* krystallisirten, sogenannten amerikanischen, von Tromsdorf in Erfurt

[1] Fortschritte der Medicin, Jahrg. 1889, S. 124.

[2] Comptes rend. T. 101, p. 820.

[3] Über die Bereitung derselben vergl. Fraenke Bacterienkunde, S. 85.

bezogenen Traubenzucker versetzt, hierauf noch an 2 Tagen bei 100° sterilisirt, dann mit Rauschbrandbacillen von einer eben vergährten Eiweisslösung inficirt, die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure ausgetrieben und bei 38° stehen gelassen. Schon nach 24 Stunden fand Gasentwickelung statt, die an folgenden Tagen intensiver wurde.

Das am dritten Tage aufgefangene Gas bestand aus 72, 28 Vol. % CO_2 und 27, 74 Vol. % H_2.

Methan war nicht vorhanden. Am fünften Tage, als die Gasentwickelung nachzulassen begann, wurde wieder eine Gasprobe entnommen und analysirt. Sie bestand aus 77,96 Vol. % CO_2 und 21, 89 Vol. % H. Von da ab war die Gasentwickelung nur eine sehr schwache. Am 15. Tage wurde der Versuch unterbrochen und der Kolbeninhalt untersucht. Mikroskopisch fanden sich in der schwach nach Käse riechenden Lösung, nur die beweglichen zum Theil sporenhaltigen Bacillen vor.

Die Flüssigkeit enthielt noch unveränderten Zucker, und zwar betrug die Menge desselben 69, 6*g*. Sie wurde destillirt wobei aber nur Spuren eines Jodoform bildenden Körpers übergingen. Sie wurde daher mit Oxalsäure bis zur vollständigen Ausfällung des gelösten Kalkes versetzt, vom Kalkoxalat abfiltrirt und von neuem destillirt. In das Destillat gingen die flüchtigen Fettsäuren, aus Essigsäure und Buttersäure, vorwiegend aus der Letzteren bestehend, über. Ihre Menge war jedoch gering und betrug nur einige cm^3. Der Retortenrückstand wurde jetzt auf dem Wasserbade bis zum Syrup verdunstet und mit Äther extrahirt. In den Äther ging Milchsäure über, ihre Menge betrug über 50*g* und die Krystallwasser- und Zinkbestimmung ergaben, dass es Gährungsmilchsäure war. 0·8248*g*. bei 110° getrocknet verloren 0·1502*g* am Gewicht = 18·21% und hinterliessen nach dem Glühen 0·4488 *g* Zn O = 26·86% Zn.

Wir wiederholten den Versuch mit der Abänderung, dass der Zucker nicht in Rinderbouillon, sondern in Hefeabkochung aufgelöst wurde. Ein Liter Hefeabkochung, 25*g* CO_3Ca und 100*g* Dextrose wurden steril gemacht und mit einer Rauschbrandcultur, die lange, bewegliche Bacillen und viele Sporen enthielt, inficirt. Die Luft wurde auch hier, wie in allen folgenden Versuchen, durch Kohlensäure ausgetrieben. Am folgenden Tage

wickelung, die am siebenten Tage ganz aufhörte.
rigen Versuche verarbeitete Nährlösung enthielt
ısäure. 0·2203 g des Zinksalzes verloren bei 110°
ewicht oder 18·0%.
ne zuckerhaltige Nährlösung nicht mit einer Rein-
rn mit der serösen Flüssigkeit aus der Geschwulst
brandkranken Thieres geimpft, so entsteht eben-
ungsmilchsäure. Eine sterile Nährlösung, welche
Wasser 3 g Pepton (Chapoteau), 100 g amerikanischen
acker und 50 g Calciumcarbonat enthielt, wurde mit
lchen serösen Flüssigkeit inficirt. Die Gasentwickelung
nier erst am dritten Tage. Am sechsten Tage wurde der
unterbrochen und die Nährlösung, in welcher sich be-
ne Stäbchen vorfanden, wovon nur wenige sporenhaltig
, wie oben verarbeitet. 0·3640 g des erhaltenen Zinklactats
en beim Trocknen 0·0659 g an Gewicht = 18·1%.
Aus diesen Versuchen, und wir haben noch mehrere mit
chem Resultate angestellt, geht mit Sicherheit hervor, dass
Rauschbrandbacillen den Zucker zunächst in die gewöhnliche,
genannte Gährungsmilchsäure verwandeln, aus der hierauf
ter Kohlensäure und Wasserstoffentwickelung Buttersäure ent-
eht. Die Zersetzung des Zuckers ist keine vollständige, indem
uch nach längerem Stehen, und wenn die Gasentwickelung auf-
gehört hat, die Nährlösung noch unveränderten Zucker enthält.
Hervorheben möchten wir noch, dass die Rauschbrandbacillen a
der Zuckerlösung beim Meerschweinchen keine Erkrankung m
hervorrufen.

Etwas anders verhält sich der aus den Rauschbran
schwülsten von uns isolirte Micrococcus. Er vergährt eben
Zucker und viel intensiver und vollständiger, als wie die Ra
brandbacillen. Die hier entstandene Milchsäure ist ab
Fleisch- oder Paramilchsäure, deren Zinksalz in Wasser
löslich, nur zwei Moleküle Krystallwasser enthält und
activ ist. Wir bezeichnen daher den von uns isolirten Mic
als **Micrococcus acidi paralactici.**

Ein Liter Rinderbouillon, 50 g CO_3Ca und 100 g
wurde mit den Coccen inficirt. Schon nach 18 Stunden
temperatur begann die Gasentwickelung, welche

immer stärker wurde, so dass die Flüssigkeit stark schäumte. Die Gasentwickelung dauerte bis zum sechsten Tage. Am neunten Tage wurde der Kolben geöffnet, wobei ein schwacher, nicht unangenehmer Geruch nach Käse auftrat. Bei der mikroskopischen Untersuchung wurden nur die Mikrococcen gefunden. Die vergährte Flüssigkeit, welche nur Spuren unzersetzten Zuckers enthielt, wurde jetzt mit Oxalsäure, bis zur völligen Ausfällung des gelösten Kalks versetzt, filtrirt, eingedampft und mit Äther extrahirt. Nach Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand mit viel Wasser versetzt und mit Zinkhydroxyd gekocht. Aus dem eingedampften Filtrate krystallisirte das Zinklactat aus, das einmal aus Wasser umkrystalisirt, folgende Zahlen ergab: 0·279*g* des lufttrocknen Salzes verloren bei 110° 0·0358*g* = 12·83% H_2O und hinterliessen nach dem Glühen 0·0809*g* ZnO=26·69% Zn. Wir können hier nicht genau die Ausbeute an Milchsäure angeben, doch betrug sie jedenfalls mehr als die Hälfte des angewendeten Zuckers. Der Versuch wurde ceteris paribus wiederholt. Zur Aussaat diente die gleiche Cultur der Coccen, und es wurde nur Paramilchsäure erhalten. 0·3856*g* des Zinksalzes verloren bei 110° 0·0491*g* an Gewicht=12·88% und hinterliessen nach dem Glühen 0·1215*g* ZnO=26·69% Zn. Aus der vergährten Lösung wurden Übertragungen des Mikrococcus auf Nährgelatine und Agar in „hoher Cultur" gemacht und durch Infection von den Culturen aus, von Neuem nur Paramilchsäure erhalten, so dass es jetzt eine leichte Sache ist, diese bis jetzt schwer zugängliche Säure sich in grossen Mengen zu verschaffen. Von besonderem Interesse ist noch folgender Versuch, bei welchem die zur Infection verwendete Cultur nicht rein war und ausser dem Micrococcus acidi paralactici auch noch Bacillen oder deren Sporen enthielt.

200*g* Dextrose und 100*g* CO_3Ca in 2 Liter Rinderbouillon wurden nach der Sterilisation mit einer älteren Agarcultur des Micrococcus inficirt. Schon nach 24 Stunden fand eine lebhafte Gasentwickelung statt und die Flüssigkeit schäumte stark. Am dritten Tage wurden innerhalb 3 Minuten 44*cm*³ Gas aufgefangen, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

Aufgefangenes Gasvolumen	Hgdruck in *mm*	Temperatur	Auf 0° und 760 *mm* Druck reducirtes Volumen
44	695	11·6	38·00
nach Absorption der Kohlensäure:			
31·4	369	12	14·18
nach Zusatz von Sauerstoff:			
53·7	467	12	30·9
nach der Verpuffung:			
23·4	332	12	9·5
nach Zusatz von Kali:			
23	327	10·4	9·52

Das Gas bestand demnach aus 62·69 Vol. % CO_2 und 37·31 Vol. % H_2.

Am sechsten Tage liess die Gasentwickelung nach und hörte am achten Tage ganz auf. Am zehnten Tage wurde der Kolben geöffnet. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass die vergährte Lösung ausser dem M. acidi paralactici noch ziemlich viele bewegliche Bacillen enthielt. In der Lösung war keine Spur Zucker mehr vorhanden.

Ein geringer Theil wurde davon in sterile Röhrchen abgegossen und die Hauptmenge, da sie einen alkoholischen Geruch besass, aus einer tubulirten Retorte destillirt. Das Destillat gab mit Jod und Kalilauge viel Jodoform; wesshalb wir es mit Pottasche übersättigten, wobei sich der übergegangene Alkohol als eine leicht bewegliche, oben aufschwimmend Flüssigkeit trennte. Die Menge des Rohproductes betrug 13 *c* Der Alkohol wurde über Ätzkalk getrocknet und aus eine Fractionirkölbchen destillirt. Die Temperatur stieg rasch : 114°, wobei der Siedepunkt bei 705 Bst constant blieb. 0·23 der bei 114° übergegangenen Fraction gaben 0·5596 *g* CO_2 0·2922 *g* H_2O, oder 64·65% C und 13·68% H. Butylalkoho $C_4H_{10}O$ enthält 64·87% C und 13·51% H. Normaler Butylalk siedet bei 760 Bst. u. 116·9°. Der hier in Bern herrschende meterstand ist erheblich geringer, wodurch sich der etwas drigte Siedepunkt des Alkohols erklärt, und es unterliegt k Zweifel, dass der erhaltene Alkohol normaler Butylalkoh

Aus dem Retortenrückstande wurde der gelöste Kalk durch Oxalsäure vollkommen ausgefällt und die Flüssigkeit von neuem destillirt. Es ging jetzt in grossen Mengen eine flüchtige Fettsäure über, die sich schon durch ihren Geruch als Buttersäure kennzeichnete. Das Destillat wurde mit Soda neutralisirt, zum Trocknen verdunstet, das rückständige Natronsalz mit 30procentiger Schwefelsäure versetzt und die abgeschiedene Fettsäure über Phosphorsäureanhydrid getrocknet und rectificirt. Auch hier stieg der Quecksilberfaden rasch auf 158—159°, bei welcher Temperatur fast alles überging. Ein Theil der überdestillirten Säure wurde in das Silbersalz verwandelt, welches nach dem Trocknen analysirt mit der Formel $C_4 H_7 Ag O_2$ übereinstimmende Zahlen ergab. 0·0934 *g* des trockenen Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0·0518 *g* Ag = 55, 46% Ag.

Buttersaures Silber enthält 55·38% Ag. Etwa 2 cm^3 der Säure mit kohlensaurem Guanidin erhitzt, gaben ein in viereckigen Tafeln krystallisirendes Guanamin.[1] Es lag also normale Buttersäure vor.

Nach Entfernung der Buttersäure wurde die rückständige Lösung in gleicher Weise wie in früheren Versuchen, auf dem Wasserbade concentrirt, mit Äther ausgeschüttelt und die nach Abdestilliren des Äthers hinterbliebene Milchsäure durch Kochen mit Zinkhydroxyd in das Zinksalz verwandelt. Das zuerst auskrystallisirte, in Wasser schwer lösliche Salz ergab bei der Krystallwasser- und Zinkbestimmung folgende Zahlen: 0·4312 *g* des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0·0780 *g* an Gewicht = 18·06% H_2O und hinterliessen nach dem Glühen 0·1179 *g* ZnO = 26·86% Zn. Es war dies die gewöhnlich bei der Gährung auftretende Milchsäure mit 3 Mol. Krystallwasser. Die von der ersten Krystallisation abfiltrirte Lauge hinterliess nach dem Verdunsten ein Salz, das aus Wasser umkrystallisirt sich als paramilchsaures Zink erwies. 0·2887 *g* des lufttrockenen Salzes verloren bei 110° getrocknet 0·0367 *g* an Gewicht = 12·71% H_2O.

---

[1] Über die Anwendung des kohlensauren Guanidins zur Erkennung der flüchtigen Fettsäuren. vergl. M. Nencki: Über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876, S. 23.

Es sind also in diesem Versuche sowohl die optisch inactive, als auch die active Milchsäure entstanden. Die Menge der ersteren war überwiegend, etwa $^2/_3$ betragend, und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass jeder der beiden in der Nährlösung vorhandenen Mikroben die seinem Stoffwechsel eigenthümliche Milchsäure gebildet hat. Die Isomerie der beiden Säuren, welche beide Ethylidenmilchsäuren sind, ist noch immer nicht aufgeklärt; ebenso die Thatsache, dass im Thierkörper und durch gewisse Mikroben aus Zucker die optisch active, durch Alkalien und durch andere bestimmte Spaltpilze dagegen die optisch inactive Modification entsteht, und es wird ein grosser Schritt in der Chemie vorwärts sein, wenn auch hierüber Klarheit gebracht wird. Noch möchten wir bemerken, dass ein mit der vergährten Nährlösung unter Zusatz von etwas Zucker und einem Tropfen Milchsäure inficirtes junges Kaninchen nach 30 Stunden an Rauschbrand zu Grunde ging. In dem Tumor fanden sich vorwiegend bewegliche, auch sporenhaltige Stäbchen vor, nur wenige Coccen, meistentheils als Diplococcen; dagegen enthielt die Milz, die übrigens nicht vergrössert war, zahlreiche Coccen und Diplococcen, die auch im Herzblute vorhanden waren. Die Frage über die Beziehung des Micrococcus acidi paralactici zum Rauschbrand und dessen pathogene Wirkung wird gegenwärtig von uns untersucht, und behalten wir uns weitere Mittheilungen darüber vor. Hier sei noch bemerkt, dass in einem Versuche, wo wir sterile Zuckerlösung mit einer anscheinend, wenigstens der mikroskopischen Untersuchung nach, Reincultur der Stäbchen inficirten, nach vollendeter Gährung darin nur Coccen vorfanden, und auch nur Fleischmilchsäure erhielten. Die nächste Erklärung dafür ist an eine Verunreinigung der Cultur zu denken. Unwissenschaftlich wäre es aber, auch die Frage der Polymorphie der Rauschbrandbacillen nicht einer genaueren Untersuchung werth zu erachten.

Die Paramilchsäure als Gährungsproduct der Kohlehydrate ist schon wiederholt erhalten worden, so zum Beispiel von Hilger[1] bei Gährung des Inosits mit faulem Käse, entgegen dem früheren Befunde von Strecker und Vohl, die aus Inosit die

[1] Ann. chem. Pharm. Bd. 160, S. 336.

inactive Milchsäure mit 18% Krystallwasser erhielten. Der Befund Hilger's veranlasste Vohl[1] den Gährungsversuch mit 250 *g* Inosit zu wiederholen, wobei er wiederum die inactive Milchsäure erhielt.

Es ist interessant zu sehen, wie der Streit, ob aus Inosit die active oder inactive Milchsäure entsteht, erst durch die Bacteriologie entschieden wird. Die Angaben beider Chemiker sind richtig, nur hat Hilger offenbar einen Mikroben bei seiner Gährung gehabt, der aus Inosit die Paramilchsäure bildet. Kurz darauf fand Maly,[2] dass bei Anwendung von Magenschleimhaut als Ferment aus den gewöhnlichen Zuckerarten „zwar nicht immer, aber doch etwa in der Hälfte der Fälle auch eine kleine Menge Paramilchsäure sich bildete. In einem Falle bestand die ganze Menge der gebildeten Säure aus Paramilchsäure".

Mit Recht sagt Maly, dass die Entstehung von Fleischmilchsäure durch Gährung des Zuckers nicht mehr bezweifelt werden kann. Beide Ethylidenmilchsäuren, sowohl die inactive wie die active, sind Gährungsproducte der Kohlehydrate. Die Benennung „Fleischmilchsäure" hat für die optisch active Säure keinen Sinn mehr, wesshalb es von nun ab richtig sein wird, sie als Paramilchsäure zu bezeichnen. Wir wollen nicht in Abrede stellen, dass die in thierischen Geweben und namentlich im Muskel vorkommende Paramilchsäure zum geringen Theil auch aus Eiweissstoffen entstehen kann. Die wahrscheinlichste und natürlichste Annahme ist aber, dass diese Säure im Thierkörper aus Glykogen und anderen Kohlehydraten gebildet wird.

---

[1] Berl. chem. Ber. 1876, S. 985.

[2] Dessen Jahresbericht für 1874, S. 85.

Benzoylverbindungen von Alkoholen, Phenolen und Zuckerarten

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Vor einiger Zeit hat Baumann [1] gezeigt, dass die Methode ler Benzoylirung von H. Baum [2] durch gleichzeitige Einwirkung on Benzoylchlorid und Ätznatron nicht bloss bei Amidosäuren, ei welchen sie von Baum mit Erfolg benutzt wurde, sondern uch bei Diaminen und bei mehratomigen Alkoholen anwendbar st. Von den letztgenannten Körpern sind Äthylalkohol, Glycerin, 'raubenzucker und Rohrzucker geprüft worden, die Ausbeuten varen mitunter recht befriedigend.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass die Benzoyläther er Kohlenhydrate in Richtungen reactionsfähig sind, in welchen ie ursprünglichen Substanzen versagen, habe ich einige Versuche ngestellt, in deren Verlauf sich eine Wiederholung und Ausehnung der Baumann'schen Untersuchungen nothwendig rwies. Es hat sich das nicht interesselose Resultat ergeben, dass ie untersuchten hydroxylhaltigen Körper mit wenig Ausnahmen ollständig benzoylirt werden können, wodurch die Angaben von Baumann, der ein Dibenzoylglycerin und einen Tetrabenzoyl raubenzucker erhalten zu haben glaubte, theilweise zu berichtige ind. Der ursprüngliche Plan ist durch die erwähnte Abschwei ung vorderhand ausser Gesichtskreis gekommen, doch hat d reitere Untersuchung des Benzoyläthers vom Traubenzuck

[1] Berl. Ber. 19, 3218 u. 21, 2744.
[2] Ber. 19, 307 R.

einige Thatsachen geliefert, welche bemerkt zu werden verdienen, und auf die in einer anderen Mittheilung die Rede kommt.

I. Benzoylirung von Phenolen.

Die untersuchten Phenole reagiren bis auf das Phloroglucin sämmtlich derart, dass alle Hydroxylwasserstoffe durch Benzoyl ersetzt werden. Neben den höchstbenzoylirten Derivaten entstehen niedere Äther, die weiter nicht beachtet wurden. In allen Fällen kam bei der Reaction auf 1 Mol. des Phenols soviel Natronlauge von 10%, beziehlich Benzoylchlorid, als dem Verhältniss von 1 Hydroxyl : 7 Mol. NaOH : 5 Mol. Benzoylchlorid entspricht. Die Phenole wurden in einer Schüttelflasche gewogen, Natronlauge, dann Chlorbenzoyl zugefügt, und unter mässiger Kühlung geschüttelt, bis der Geruch nach letzterem verschwunden ist, wozu 10—15 Minuten genügen. In allen Fällen war nach Zersetzung des Chlorbenzoyls starkalkalische Reaction vorhanden.

Phenol. (2 *g* Karbolsäure, 50 cm^3 Natronlange, 5 cm^3 Benzoylchlorid.) Nach zehn Minuten gelbliche Knollen, die dann sehr bald krystallinisch werden, und mit Wasser gewaschen lufttrocken 3·9 *g* wiegen, während sich 4·2 *g* berechnen. Die Substanz schmilzt roh bei 68—69°, aus Alkohol umkrystallisirt 69·5—70°. Beim langsamen Erkalten setzt die alkoholische Lösung grosse dicke Prismen ab, die meist zwillingsartig verwachsen sind. Die Eigenschaften stimmen in jeder Beziehung mit den in den Lehrbüchern beschriebenen völlig überein.

Resorcin. (2 *g* R, 70 cm^3 NaOH, 9 cm^3 Benzoylchlorid.) Das Gewicht der abgeschiedenen krystallinischen Masse beträgt *g* (theoretisch 5·8 *g*) der Schmelzpunkt war 115—116, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 117·5—118·5. Doebner (Ann. 210. 256) fand den Schmelzpunkt bei 117°.

Das kalische Filtrat gibt an Äther ein allmälig erstarrendes Öl ab, das in Wasser bis auf verunreinigende Spuren leicht löslich ist, und dann wieder in langen Prismen anschiesst, die bei 110—112° schmelzen und die bekannten Resorcinreactionen liefern.

Pyrogallol. 2 *g* Pyrogallol, 90 cm^3 $NaOH_{1}$, 11 cm^3 Benzoylchlorid [1] gaben 5·5 *g* einer halbweichen ungefärbten Masse,

[1] Die Schüttelflasche enthielt Leuchtgas, eine Verfärbung trat so gut wie nicht ein.

aus allen Lösungsmitteln wieder amorph ausfiel.
r die zu grosse Concentration schuld; in der etwa
ge Alkohol gelöst, fällt die Substanz beim Stehen
ubschen Prismen ab, deren Schmelzpunkt nach
Umlösen bei 89—90° liegt, und sich dann nicht

..

s Tribenzoat des Pyrogallols nirgends beschrieben ist,
um Vergleich auch die übliche Darstellung desselben
t Benzoylchlorid ohne weiteren Zusatz versucht. Der
ltene Körper zeigte identischen Schmelzpunkt und nebst
deren Eigenschaften auch die Eigenthümlichkeit, nur aus
terer Lösung krystallisch, sonst amorph auszufallen. Er
rohen Zustand dunkelgelb gefärbt, während die erster-
e Darstellungsmethode nahezu rein weisse Substanz ge-
t hat.

Der mit Natronlauge dargestellte Ester wurde überdies
ysirt.

0·1410 g gaben 0·3786 g CO_2 und 0·0529 g H_2O.
0·1102 „ „ 0·2956 „ „ „ 0·0418 „ „

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_6H_3O_3(C_7H_5O)_3$	$C_6H_4O_3(C_7H_5O)_2$
C	73·16	73·15	73·97	71·85
H	4·16	4·22	4·10	4·18

Es ist ganz zweifellos, dass das von Nachbaur[1] beschrie
Dibenzoylpyrogallol, das er durch directe Einwirkung von
zoylchlorid als harzige Masse gewonnen, und nicht weit
reinigt analysirt hat, unreiner Tribenzoylester war.

Die vom rohen Tribenzoat getrennte kalische Lösur
mit verdünnter Schwefelsäure nahezu neutralisirt, an Ä
krystallisirendes Öl ab, das in Wasser ziemlich leicht l
mit Eisenchlorid dieselbe Färbung, wie das Pyrogallol
bei 129—131·5° schmilzt, und in kalischer Lösung v
empfindlich ist, demnach nicht unverändertes Pyrogall
einen niederen Benzoyläther vorstellt.

Phloroglucin gibt unter genau denselben V
wie das Pyrogallol, weit weniger von alkaliunl
stanzen. Die in der wässerigalkalischen Lösung

[1] Liebig's Ann. 107, 245.

Körper können nach genügendem Abstumpfen mit Äther ausgeschüttelt werden, und sind zweifellos niedere Äther. Die in Ätzkali unlösliche Masse enthält zwei Körper, die in Benzol verschieden leicht, in Petroläther beide nicht löslich sind, deren vollständige Trennung aber nicht gelungen ist. Beide haben die Eigenthümlichkeit, Krystallbenzol zu binden; der in Benzol schwerer lösliche schmilzt bei 191—195°, der leichter lösliche bei 163—165°, beide unter vorhergehendem Erweichen. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung werden beide langsam in Lösung gebracht. Die Analyse gab bei beiden Körpern Zahlen, die besser für Dibenzoylderivate passen.

0·1040 *g* gaben 0·2805 *g* CO_2 und 0·0430 *g* H_2O.
0·1048 „ „ 0·2764 „ „ „ 0·0401 „ „

	Gefunden		Berechnet für den Dibenzoyl-	Tribenzoyläther
C...	71·49	71·92	71·85	73·97
H...	4·45	4·25	4·18	4·10

Ob zwei verschiedene Di- oder zwei Tribenzoyläther vorliegen, immer ist die Existenz zweier isomerer Körper auffällig, und soll diese Thatsache noch eingehender untersucht werden.

II. Mehratomige Alkohole.

Alle dieser Classe angehörigen Verbindungen reagiren mit Benzoylchlorid und Ätznatron unter Abscheidungen von wasserunlöslichen weichen Harzen, die stets Benzoylchlorid einschliessen. Die Reindarstellung der höchstbenzoylirten Verbindungen wurde in der Regel durch öfteres Umlösen in Alkohol erreicht, dabei zeigte sich, dass die anfänglich leicht löslichen Harze immer schwerer löslich, dabei meist krystallinisch werden, und der Schmelzpunkt allmälig hinaufrückt. Die Reinigung war im Allgemeinen umso mühsamer, je reicher an Hydroxylen die Alkohole waren, sie wurde durch sehr sorgfältiges Schütteln bei der Darstellung wesentlich befördert, ebenso, wenn das erste Product einer nochmaligen Benzoylirung unterzogen wurde; letztere hatte besonders dann grossen Erfolg, wenn, wie beim Traubenzucker näher beschrieben, die Operation an einer ätherischen Lösung sich vollzog.

Bemerkenswerth ist, dass bei den meisten der beschriebenen Ester, Verunreinigungen, die auf die Elementaranalyse ohne Einfluss sind, den Schmelzpunkt um mehr denn 50° drücken können, ferner, dass manchesmal der Schmelzpunkt bei mehreren Krystallisationen ungeändert bleibt, und bei den folgenden erst wieder ansteigt.

Alle beschriebenen Substanzen sind in Wasser nicht, im reinsten Zustand auch in kochendem Äther und Alkohol schwierig, in Eisessig und Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte viel schwerer, gar nicht in Ligroin löslich, welche Löslichkeitsverhältnisse durch die Moleculargrösse der Verbindungen in üblicher Weise beeinflusst sind.

Glycerin. Die Benzoylirung erfolgte genau nach der von Baumann veröffentlichten Vorschrift. Nach zweimaligem Umkrystallisiren ging das anfänglich harzige Reactionsproduct in hübsche, weisse Prismen über, deren Schmelzpunkt unveränderlich bei 76—76·5° gefunden wurde. Baumann [1] hat ihn mit 70° bestimmt.

Die Analyse gab Werthe, die dem Tribenzoyläther zukommen, während Baumann annahm, den Dibenzoyläther in Händen zu haben.

0·1330 *g* gaben 0·3459 *g* CO_2 und 0·0624 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_5(OC_7H_5O)_3$	Berechnet für $C_3H_5OH(OC_7H_5O)_2$
C	70·93	71·28	68·00
H	5·21	4·94	5·33

Dass das Glycerin leicht in das Tribenzoat übergeht, hat, wie ich während der Niederschrift erst aufgefunden habe, auch schon Dietz [2] beschrieben.

Erythrit. Aus 2 *g* Erythrit, 12 *g* Benzoylchlorid und 75 cm^3 10% Natronlauge scheidet sich in reichlicher Menge ein weisses Harz ab, das in Äther nicht, in Alkohol äusserst schwer, leichter in Eisessig löslich ist, aus welchem es in Mikrokrystallen anschiesst, die glatt bei 186·5—187° schmelzen, und ihren Schmelzpunkt bei nochmaligem Umlösen nicht mehr ändern.

---

[1] Berl. Ber. 19, 3221.

[2] Zeitschr. physiol. Chem. I, 472.

0·1253 g Substanz gaben 0·3286 g CO_2 und 0·0505 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6(OC_7H_5O)_4$	Berechnet für $C_4H_6OH(OC_7H_5O)_3$
C	71·52	71·37	69·25
H	4·56	4·85	5·08

Mannit. Die einmalige Benzoylirung führte bloss zum Pentaäther. 3 g Mannit in 15 g Wasser gelöst und mit 20 g Benzoylchlorid, sowie 120 cm^3 Natronlauge behandelt, schieden gegen 10 g eines weichharzigen Körpers ab, der beim Schütteln leicht in Äther überging. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, dann abdestillirt, der Rückstand in Alkohol gelöst, dann mit Wasserdampf, Alkohol und Benzoësäureäther übergetrieben, der sich aus anhaftendem Benzoylchlorid gebildet hatte. Das während der Destillation abgeschiedene weisse Harz wurde beim Erkalten fest, und wog dann 8 g. Nach zweimaligem Umlösen in Alkohol waren gegen 0·3 einer nicht krystallysirenden Masse a ausgefallen, die sich gegen 80° verflüssigte; aus den alkoholischen Mutterlaugen konnten gegen 5 g eines ähnlichen bei 70° schmelzenden Körpers b erhalten werden. Beide haben dieselbe Zusammensetzung.

a 0·1286 g gaben 0·3293 g CO_2 und 0·0580 g H_2O.
b 0·1222 „ „ 0·3124 „ „ „ 0·0546 „ „

	Gefunden a	Gefunden b	Berechnet für $C_6H_9O_6(C_7H_5O)_5$
C	69·84	69·72	70·08
H	5·01	4·95	4·98

Das Hexabenzoat entstand als 1 g des Pentabenzoyläthers in 10 g Benzoylchloryd bei Zimmertemperatur gelöst, mit 70 cm^3 NaOH geschüttelt, und das Harz weiter so behandelt wurde, wie oben schon beschrieben ist.

Nach dem zweiten Umlösen in Alkohol schieden sich dann schon kleine Krystallkörner aus, die von Alkohol auch in der Hitze nur mehr schwer aufgenommen wurden, und unveränderlich bei 149° sich verflüssigten.

0·1184 g gaben 0·3095 g CO_2 und 0·0540 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_8O_6(C_7H_5O)_6$
C	71·06	71·47
H	5·06	4·71

Die bei den angeführten Phenolen und mehratomigen Alkoholen gemachten Beobachtungen zeigen, dass ihre Hydroxylwasserstoffe durch Benzoyl mit Leichtigkeit ersetzt werden können, wenn auf die Substanzen neben Benzoylchlorid gleichzeitig Ätznatron einwirkt.

Nachdem eine durchgreifende Benzoylirung mehratomiger Alkohole bisher nur unter Anwendung von Benzoësäureanhydrid bei langwirkender hoher Temperatur möglich, oder sonst mit allerhand Unbequemlichkeiten verbunden war, und Ähnliches für eine vollständige Oxalylirung gilt, dürfte sich das hier angewendete Verfahren für Feststellung der Werthigkeit von Alkoholen und Phenolen ganz allgemein empfehlen. Es wird insbesondere dann Wichtigkeit haben, wenn der zu untersuchende Körper leicht zersetzlich ist, so wenn er von Säuren angegriffen, oder bei höherer Temperatur leicht verändert wird.

Aller Wahrscheinlichkeit nach wird diese Methode bei Körpern, die nach ihren chemischen Functionen bloss Alkohole (oder Phenole) sind, unzweideutige Resultate geben, in anderen Fällen scheint sie eigenthümlicherweise nicht immer ans Ziel zu führen, wie, abgesehen von den nicht ganz sicheren Beobachtungen beim Phloroglucin, die Untersuchung einiger Zuckerarten gezeigt hat.

III. Zuckerarten.

Die Beobachtungen, die bei der Benzoylirung der mehratomigen Alkohole gemacht wurden, liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass die Zuckerarten so viel Benzoylreste aufzunehmen vermögen, als ihnen Hydroxylgruppen zugeschrieben werden, und so war es unter Anderem zu erwarten, dass die Dextrose ein Pentabenzoat gibt, während Baumann bloss einen vierfachen Äther aufgefunden hat. In einigen Fällen hat sich die Vermuthung bewahrheitet, in zahlreicheren anderen jedoch nicht.

Dextrose. Die Benzoylirung erfolgte genau nach der Baumann'schen Vorschrift, die Reinigung insoferne anders, als das Reactionsproduct in Äther gelöst, letzterer abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen wurde, um die anhaftenden Reste Benzoylchlorid zu zerstören, was sonst nur sehr schwierig gelingt. Es sei erwähnt, dass die ätherische Lösung des Roh-

productes selbst nach anhaltendem Schütteln mit concentrirter Lauge noch deutlich nach Chlorid riecht, dass letzteres allerdings sehr rasch durch alkoholische Kalilauge zerstört, dann aber auch der Dextroseäther grösstentheils verseift wird.

Die alkoholische Lösung wird mit etwas überschüssiger Soda vermischt mit Wasser ausgefällt, mit Wasserdampf Alkohol und Benzoësäureäthyläther verjagt, und der im Kolben zurückbleibende Harzkuchen durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, später aus Eisessig gereinigt. Anfangs fallen beim Erkalten Öle aus, die erst unter Wasser erhärten, später undeutliche Krystallwarzen, deren Schmelzpunkt sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol nur langsam, rasch aber, wenn Eisessig genommen wird, auf 179°, dann nicht mehr erhöht.

In Äther ist reine Substanz nicht löslich, während das Rohproduct sich in der Regel schon in wenig Äther vollständig auflöst.

Die Analyse zeigte, dass im Traubenzucker alle fünf Hydroxyle ersetzt worden sind.

1. 0·1143 *g* gaben 0·2934 *g* CO_2 und 0·0494 *g* H_2O.
2. 0·1120 „ „ 0·2882 „ „ „ 0·0490 „ „

	Gefunden 1	Gefunden 2	Berechnet für $C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$
C	70·00	70·18	70·28
H	4·79	4·86	4·57

Analyse 1 ist mit einem bloss zweimal umgelösten Product ausgeführt, das erst auf Zusatz von Wasser fest wurde, und bei 90° sich verflüssigte, Analyse 2 mit einem Präparat, das 17 Mal aus Alkohol umkrystallisirt war, und bei den letzten drei Krystallisationen seinen Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Die Übereinstimmung der analytischen Daten spricht nicht nur für die oben gewählte Formel überhaupt, sondern auch dafür, dass der Pentaäther das überwiegende Hauptproduct der Benzoylirung ist, höchst geringe Verunreinigungen aber seine physikalischen Eigenschaften in seltenem Masse beeinflussen.

Das chemische Verhalten des Traubenzuckerbenzoats wird in einer anderen Mittheilung genauer beschrieben.

Galaclose reagirt ganz so wie die Dextrose. Das Präparat verdanke ich Herrn Prof. Soxhlet, dem ich auch an dieser Stelle für seine Güte bestens danke.

2 *g* Galaclose in 6 *g* Wasser gelöst, mit 12 *g* Benzoylchlorid und 84 cm^3 Natronlauge geschüttelt, gaben ein in Äther leicht lösliches Harz, das in ähnlicher Art wie die Dextroseverbindung gereinigt, dann aus Alkohol umkrystallisirt, ziemlich bald krystallinisch wurde. Der Schmelzpunkt blieb nach dem ersten Umkrystallisiren bei 165° stehen. Das Präparat bildet mikroskopische Nadeln, denen gelbliche Tröpfchen beigemischt sind, die bei jedesmaligem Umkrystallisiren wieder auftreten, und vermuthlich eine amorphe Modification vorstellen.

0·1155 *g* gaben 0·2960 *g* CO_2 und 0·0498 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$
C	69·89	70·28
H	4·78	4·57

Laevulose verhält sich ganz anders, als zu vermuthen gewesen wäre, sie nimmt bloss vier Benzoylreste auf.

Bei der Darstellung verwendete ich nicht-krystallisirte Laevulose aus Inulin, die durch mehrmaliges Lösen in Alkohol von Verunreinigung möglichst befreit, deren Tendenz zum Krystallisiren aber noch sehr schwach war. Der Gang war ganz so, wie schon öfters beschrieben ist.

Die Analyse 1) der 14 Mal aus Alkohol krystallisirten Substanz, die bei fünfmaligem Umlösen den Schmelzpunkt 108 behalten hat, gab keine anderen Daten, wie ein Product vom Schmelzpunkt 85, nach viermaligem Umkrystallisiren.

1. 0·1248 *g* gaben 0·3124 *g* CO_2 und 0·0527 *g* H_2O.
2. 0·1157 „ „ 0·2896 „ „ „ 0·0498 „ „

	Gefunden 1	Gefunden 2	Berechnet für $C_6H_8O_6(C_7H_5O)_4$	Berechnet für $C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$
C	68·19	68·25	68·45	70·28
H	4·69	4·78	4·69	4·57

Die Laevulose, die als fünfsäuriger Ketonalkohol angesehen werden muss, vermag danach eines ihrer Hydroxylwasserstoffe

gegen Benzoyl nicht umzutauschen. Derartige Abweichungen von der Regelmässigkeit, welche das Verhalten von Mannit, Erythrit und Glycerin vermuthen liessen, zeigten auch die Zuckerarten der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Rohrzucker. Baumann hat aus Rohrzucker ein Hexabenzoat gewonnen. Die Wiederholung des Versuches gab unter allen Umständen dasselbe Resultat. Der Schmelzpunkt der wiederholt aus Alkohol umkrystallisirten Substanz liegt sehr unscharf bei etwa 109°, weiteres Umlösen verändert ihn nicht. Die Substanz ist nicht krystallinisch, fällt stets als dickes Öl aus, das mit Wasser in Berührung weiss und fest wird. Zusammensetzung und Eigenschaften verändern sich auch dann nicht, wenn der Körper in überschüssigem Benzoylchlorid gelöst und die Behandlung mit Natronlauge wiederholt wird. Bei der Analyse 1 ist ein viermal, bei der Analyse 2 ein achtmal umkrystallisirtes Präparat verwendet worden.

1. 0·1197 *g* gaben 0·2920 *g* CO_2 und 0·0524 *g* H_2O.
2. 0·1218 „ „ 0·3031 „ „ „ 0·0536 „ „
3. 0·1220 „ „ 0·3012 „ „ „ 0·0553 „ „

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$
	1	2	3	
C.....	66·52	67·03	67·33	67·03
H.....	4·86	4·88	5·03	4·76

Milchzucker verhält sich dem Rohrzucker ganz analog. Nach oftmaligem Umkrystallisiren des Einwirkungsproductes fällt es endlich krystallinisch fest aus, und schmilzt dann wenig glatt zwischen 130—136°. Es hat schon nach zweimaligem Umlösen in Alkohol die Zusammensetzung des Hexaäthers, und verändert diese dann nicht mehr, wenn es noch sechs bis sieben Mal umkrystallisirt wird.

1. 0·1152 *g* gaben 0·2842 *g* CO_2 und 0·0540 *g* H_2O.
2. 0·1158 „ „ 0·2864 „ „ „ 0·0526 „ „
3. 0·1278 „ „ 0·3132 „ „ „ 0·0568 „ „

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$
	1	2	3	
C.....	66·90	67·44	66·84	67·08
H.....	5·20	5·46	4·91	4·76

Da es von einiger Wichtigkeit war, festzustellen, ob bei den beschriebenen Ätherbildungen erhebliche Mengen niederer Äther entstehen, wurde die alkoholische Mutterlauge nach dem ersten Umlösen mit Wasser ausgefällt, der Niederschlag wieder aus Alkohol umkrystallisirt und nach dem Erhärten unter Wasser verbrannt.

Die erhaltenen Zahlen waren etwas niedriger wie die schon angeführten, sie zeigten aber, dass niedere Äther als das Pentabenzoat nicht nachweisbar sind. Möglicherweise ist auch dieses nicht vorhanden, entsteht überhaupt nur der Hexaäther und rühren die Differenzen von schwer zu beseitigenden sonstigen Verunreinigungen her.

1. 0·1185 *g* gaben 0·2832 *g* CO_2 und 0·0531 *g* H_2O.
2. 0·1220 „ „ 0·2926 „ „ „ 0·0562 „ „

	Gefunden 1	Gefunden 2	Berechnet für $C_{12}H_{17}O_{11}(C_7H_5O)_5$
C	65·10	65·40	65·42
H	4·99	5·11	4·87

Maltose stimmt in der Zusammensetzung ihres Benzoyläthers vollständig mit ihren Isomeren überein. Das vier Mal aus Alkohol umkrystallisirte Präparat erhärtete auch erst unter Wasser, verflüssigte sich vollständig erst bei etwa 120° und war der Hexaäther.

Aus der ersten alkoholischen Mutterlauge fiel auf Zusatz von Wasser eine niedrige, bei 110—115° schmelzende Substanz, der Pentaäther, aus.

1. 0·1216 *g* gaben 0·2982 *g* CO_2 und 0·0562 *g* H_2O.
2. 0·1220 „ „ 0·2924 „ „ „ 0·0581 . „

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$	Gefunden 1	Gefunden 2	Berechnet für $C_{12}H_{17}O_{11}(C_7H_5O)_5$
67·08	66·85	65·37	65·42
4·76	5·13	5·29	4·87

Die Benzoylirung der sechs beschriebenen Zuckerarten verläuft in allen Fällen insoforne glatt, als fast nur ein Äther, und neben diesem sehr geringe Mengen niederer Ester entstehen; während aber bei zwei Zuckerarten, der Dextrose und Galactose so viel Benzoylreste eingetreten sind, als nach unseren Vorstellungen

über die Constitution zu erwarten waren, entstanden bei allen übrigen Zucker viel niedrigerer Äther, und hat zumal die Gleichmässigkeit, mit der Rohrzucker und seine beiden Isomeren bloss sechs Benzoyle aufzunehmen vermögen, etwas Überraschendes. Mag man sich den Austritt von einem Molekul Wasser und zwei Molekülen Zucker der Formel $C_6H_{12}O_6$ wie immer denken, letztere als Aldehyde und Ketone, oder als siebensäurige Alkohole annehmen, immer gelangt man für die entstandenen ätherartigen Körper zu Formeln, die mehr als sechs Hydroxyle enthalten, und insbesondere gilt dies für Milchzucker und Maltose, welche zweifellos Aldehydgruppen enthalten. Man kann sich über diese Thatsachen nicht anders hinweghelfen, als durch die Annahme, in den drei Zuckern $C_{12}H_{22}O_{11}$, sowie in der Laevulose üben gewisse Atomgruppen einen die Hydroxylirung behindernden Einfluss aus, zumal bei energischer Acetylirung der drei Zucker mit 12 C-Atomen bekanntlich acht Wasserstoffatome substituirt worden sind.

Die beschriebenen Benzoesäureester geben mit alkoholischem Ammoniak oder mit Benzoylchlorid erhitzt, sowie bei der Behandlung mit anderen Agentien, krystallisirte Reactionsproducte, deren Gewinnung und Reinigung mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, auf die aber bei anderer Gelegenheit zurückgegriffen werden soll.

Über die Constitution des Traubenzuckers

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 9. Mai 1889.)

Die Dextrose wird in der Regel als fünfsäuriger Aldehydalkohol betrachtet; ausser dieser Ansicht besteht noch eine zweite, nach welcher der Traubenzucker ein inneres Anhydrid des siebensäurigen Alkohols wäre, welche Vorstellung meines Wissens zuerst von Fittig aufgestellt, in neuerer Zeit besonders von Follens befürwortet worden ist.

$$
\begin{array}{cc}
\begin{array}{l}
CH_2OH \\
| \\
(CHOH)_3 \\
| \\
CHOH \\
| \\
COH
\end{array}
&
\begin{array}{l}
CH_2OH \\
| \\
(CHOH)_3 \\
| \\
CH\diagdown \\
|\quad\;\; >O \\
CHOH\diagup
\end{array}
\\
\text{I} & \text{II}
\end{array}
$$

Unter der Voraussetzung, dass dieses Anhydrid unter Umständen Wasser aufnehmen und in den siebensäurigen Alkohol übergehen, dieser dann aber unter neuerlichem Wasserverlust in einen Aldehyd der Formel I verwandelt werden könne, lassen sich die Reactionen des Traubenzuckers, bei welchen er als Aldehyd functionirt, auch auf Grund der Formel II erklären, und desshalb kann auch das Verhalten der Dextrose gegen Phenylhydrazin streng genommen keinen Beweis für die Formel I abgeben.

Die erwähnte Umlagerung ist selbstverständlich nur möglich, wenn die am Endkohlenstoff angenommene Hydroxylgruppe leicht

reactionsfähig ist. Damit ist aber ein Anhaltspunkt gewonnen, zwischen den strittigen Formeln der Dextrose zu entscheiden. Das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Pentabenzoylderivat der Dextrose kann, wenn es analog der Formel I constituirt ist, alle Functionen des Aldehyds üben, es kann in eine pentabenzoylirte Gluconsäure, in die fünffach benzoylirte Dextrose-Phenylhydrazinverbindung übergehen. Dieselben Reactionen sind auf Grund der Formel II nicht denkbar, die Entstehung einer Hydrazinverbindung oder einer Carbonsäure sind nur unter Abspaltung von Benzoyl möglich; es musste also die Einwirkung von Phenylhydrazin, sowie die Oxydation entscheiden können, welche Constitution dem vollständig benzoylirten Traubenzucker und darum auch dem Traubenzucker selbst zukommt.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Der in Alkohol gelöste oder in Äther suspendirte Traubenzuckerester wird von Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur selbst bei wochenlangem Stehen so gut wie nicht verändert. Rasch erfolgt Reaction in Benzollösung. Das in der eben nothwendigen Menge warmen Benzols gelöste Benzoat mit dem halben Gewicht Phenylhydrazin versetzt, fällt beim Erkalten nicht mehr aus, dafür scheiden sich allmählig hübsche dünne Prismen ab, die nach einigen Tagen sich nicht mehr vermehren und dann regelmässig den vierten Theil des angewendeten Esters wiegen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden sie vollständig farblos und schmelzen dann bei 169°. Sie sind zweifellos das schon von E. Fischer[1] dargestellte Benzoylphenylhydrazin, wie, abgesehen von ihren Eigenschaften, ihre Zusammensetzung zeigt.

0·2195 *g* gaben 27 cm^3 N bei 22° und 721 *mm*.
0·1650 *g* gaben 0·4421 *g* CO_2 und 0·0929 *g* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für $(C_7H_5O)N_2H_2C_6H_5$
C	—	73·07	73·58
H	—	6·25	5·65
N	13·19	—	13·20.

[1] Liebig's Annalen 190, 126.

Schliesslich wurde die Einwirkung in Benzollösung in der Art abgeändert, dass die zur genauen Neutralisation des Phenylhydrazins nothwendige Menge Eisessig zukam und dann etwa 1 Stunde im Wasserbade erwärmt wurde. Die wiederum dunkelrothgelb gefärbte Masse schied beim Verdunsten und diesmal sehr beträchtliche Mengen von Benzoylhydrazin, erhebliche Mengen des gelben Harzes und ausserdem noch sehr kleine Quantitäten eines in Alkohol sehr leicht löslichen Körpers ab, der bei 120° schmilzt, die aber zur genaueren Untersuchung nicht hinreichten.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin hat demnach keinerlei Anhaltspunkt dafür gegeben, dass das Glucosepentabenzoat als fünffach benzoylirter Aldehyd reagirt.

Oxydation des Pentabenzoats. Die Eisessiglösung des Esters wird von oxydirenden Agentien in der Kälte sehr schwierig, in der Hitze etwas leichter angegriffen, ganz auffallend träger als eine Lösung von Traubenzucker. Als annähernd äquivalente Mengen von Dextrose und dem Benzoësäureäther in Essigsäure von 70 Percent gelöst und Essigsäure allein mit Kaliumpermanganat vermischt wurden, entfärbte die Ätherlösung nur eben merklich rascher wie die Essigsäure, während Dextrose rasch reducirte.

4 *g* Traubenzuckerpentabenzoat in 100 Eisessig gelöst und mit so viel einer fünfpercentigen Chamäleonlösung vermischt, als zur Bildung einer Carbonsäure nöthig ist, zeigten nach 24stündigem Stehen keine Farbenänderung, und erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 60° war Entfärbung eingetreten. Wasser fällte über 3 *g* einer krystallinischen Masse, die unveränderter Ester war, das Filtrat von dieser wurde mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, der Äther mit Sodalösung geschüttelt, und hierauf abdestillirt, wodurch neue Mengen unveränderten Esters gewonnen wurden. Die Sodalösung angesäuert und mit Äther extrahirt, lieferte nur kleine Mengen einer Säure, die Benzoësäure war. Die Entstehung einer pentabenzoylirten Gluconsäure konnte also nicht constatirt werden.

Mit demselben Misserfolg ist die Oxydation mit Chromsäure und Salpetersäure in Eisessiglösung beim Kochen versucht worden, mit dem einzigen Unterschiede, dass dabei sehr erhebliche Mengen

von Benzoësäure entstanden, und die bedeutenden Mengen der ätherlöslichen neutralen Substanzen nicht unverändertes Pentabenzoat, sondern, wie leichtere Löslichkeit in Äther und Alkohol, niedrigerer Schmelzpunkt und die Analyse zeigten, sauerstoffreichere Verbindungen waren. Auch hier war alles Suchen nach einem Körper von den voraussichtlichen Eigenschaften der Pentabenzoylgluconsäure vergeblich.

Die beschriebenen Thatsachen machen es sehr unwahrscheinlich, dass die pentabenzoylirte Dextrose ein Aldehyd ist; diess zugegeben ist auch die Aldehydnatur der Dextrose zum mindesten für jene Verhältnisse, unter welchen sie benzoylirt worden ist, zweifelhaft, und die von Tollens befürwortete Formel wahrscheinlicher geworden, da die Ketonformel, an die noch zu denken wäre, aus vielen Gründen nicht annehmbar ist.

Nachdem aber doch nicht bestritten werden kann, dass die Dextrose in manchen ihrer Reactionen sich als Aldehyd verhält, ist die Annahme eines Überganges der zwei Formen in einer oder der anderen Richtung unabwendbar.

Es sei daran erinnert, dass für Umlagerungen der Dextrose übrigens auch die eigenthümliche optische Eigenschaft der Birotation spricht, und schon vor langer Zeit das Birotiren durch die Annahme eines Überganges von krystallisirter Dextrose in eine amorphe Modification erklärt worden ist, eine Interpretation, die insolange nichts besagt, so lange nicht ausgesprochen ist, was die amorphe Modification sein soll.

Bei derartigen Betrachtungen scheint es nothwendig zu erinnern, dass die sogenannte krystallwasserhältige Dextrose $C_6 H_{12} O_6 + H_2 O$ genau die Zusammensetzung des siebensäurigen Alkohols besitzt und es nichts weniger wie ausgemacht ist, dass sie eine Krystallwasserverbindung sein müsse. Im Gegentheil macht die Beobachtung von Soxhlet, von deren Richtigkeit ich mich überzeugen konnte, dass wasserfreier Traubenzucker in Wasser gelöst bei raschem Verdunsten wieder krystallwasserfrei auskrystallisirt, die Existenz von Krystallwasser in dem sogenannten Hydrat der Dextrose recht zweifelhaft. Die hier niedergelegten Betrachtungen mussten an Berechtigung gewinnen, wenn es gelang, die Dextrose mit ein und demselben Agens unter verschiedenen Verhältnissen verschieden in Reaction zu setzen. Zu

diesem Behufe sind krystallwasserhältige, sowie krystallwasserfreie Dextrose in der verschiedensten Richtung untersucht worden, doch waren die meisten Versuche ganz ohne Erfolg, so dass es zwecklos wäre, sie auch nur zu erwähnen. In einer Richtung konnte aber mit aller Bestimmtheit ein differentes Verhalten des Zuckers constatirt werden.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dextrose.

E. Fischer[1] hat die schon bekannte Phenylhydrazinverbindung der Dextrose durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf eine heiss bereitete, dann wieder kalt gewordene Lösung von Traubenzucker gewonnen. Ich habe versucht, ob nicht kalt bereitete Auflösungen der wasserfreien und der wasserhältigen, ob weiter die nicht aufgelösten, sondern blos in Wasser suspendirten zwei Arten der Dextrose mit Phenylhydrazin in verschiedener Art in Reaction zu treten vermögen. Eine grosse Zahl von Einzelversuchen, bei denen alle erdenklichen Abänderungen vorgenommen wurden, haben zwar eine Regelmässigkeit des Reactionsverlaufes nicht erkennen lassen, aber gezeigt, dass zwei isomere Dextrosephenylhydrazinverbindungen existiren, von denen jene, die schon Fischer beschrieben hat, merkwürdiger Weise seltener entsteht, als die zweite bisher nicht bekannte. Bei allen Versuchen kamen auf zwei Theile Dextrose ein Theil Wasser und zwei Theile Phenylhydrazin. Es zeigte sich, dass die Reaction unmittelbar nach dem Vermischen erfolgt, da suspendirter Zucker weit rascher aufgelöst wird, als von derselben Wassermenge allein. Das Erstarren der Lösung hängt hauptsächlich von der Concentration ab, es tritt in geschlossenen Gefässen langsamer ein als in offenen, an freier Luft langsamer als über Schwefelsäure. Unter 20 Versuchen erstarrte schliesslich blos einmal der Syrup gelatinös, sonst stets krystallinisch.

Nach dem sehr sorgfältigen Verreiben mit Äther wurde filtrirt, dann auf poröse Platten gestrichen und erst die trockene Masse aus Alkohol umkrystallisirt.

In der weitaus grössten Mehrzahl der Fälle schied sich beim Erkalten der Alkohollösung eine gelatinöse Masse ab, die aus

[1] Berl. Ber. 20. 824.

ei- bis kugelrunden amorphen Gebilden bestand, und in derselben Form bei wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig absolutem Alkohol immer wieder ausfiel. Aus viel verdünnterer Lösung scheiden sich aber weise glänzende Nadeln von oft beträchtlicher Länge ab, die mit der amorphen Substanz in Berührung gebracht letztere in ein dichtes Haufwerk von Krystallen umwandeln, wozu aber in der Regel tagelange Einwirkung nothwendig ist.

Sowohl die amorphe, wie die krystallisirte Substanz haben über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung des Dextrosephenylhydrazins.

1. 0·1251 *g* amorphe Substanz gaben 0·2440 *g* CO_2 und 0·0720 *g* H_2O

2. 0·1935 *g* amorphe Substanz gaben 18·2 *cm*³ feuchte N bei 19° und 729 *mm*.

3. 0·1632 krystallisirte Substanz gaben 0·3187 *g* CO_2 und 0·0999 *g* H_2O

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_{12}O_5N_2HCbH_5$
	1	2	3	
C	53·17	—	53·25	53·33
H	6·39	—	6·80	6·67
N	—	10·43	—	10·37.

Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht, ebenso in heissem, schwieriger in kalten Alkohol, nicht in Äther löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Äther gefällt, es fallen dabei regelmässig amorphe Kügelchen aus. Ganz reine wiederholt umkrystallisirte Substanz kann tagelang dem Lichte ausgesetzt werden, ohne sich zu verändern, während unreine sehr bald gelb bis braun wird und verharzt. Mit eisessigsaurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung erwärmt scheiden sich alsbald die charakteristischen Nädelchen des Phenylglucasazons aus, dessen Schmelzpunkt bei 206° beobachtet wurde, in concentrirter kalter Salzsäure löst sich reine Substanz nahezu farblos aus, nach kurzer Zeit scheidet sich dann salzsaures Phenylhydrazin ab, kurz die Eigenschaften stimmen völlig mit der Beschreibung von E. Fischer. Dagegen liegt der Schmelzpunkt viel niedrigerer. Fischer gibt ihn mit 144—145° an, ich fand ihn in der Regel bei 115—116°, häufig auch etwas niedriger, in einigen Fällen auch etwas höher bei 117—118°, darüber hinaus aber niemals.

Unter diesen Umständen wäre es gewagt gewesen, diese Phenylverbindung von der Fischer'schen zu unterscheiden, der

Differenz im Schmelzpunkt hätte ja auch ein Druckfehler zu Grunde liegen können, wenn ich nicht einige Male und zum Glück auch beim allerersten Versuch eine zweite Verbindung beobachtet hätte, die nicht nur im Schmelzpunkt, sondern auch sonst erheblich verschiedene Eigenschaften zeigte. Bei jenem schieden sich schon beim ersten Umkrystallisiren neben amorphen grossen Kugeln, zarte Krystallaggregate ab, die nach nochmaligem Umlösen vollständig homogen aussahen, und bei 144—146° sich verflüssigten. Dieselben sehr charakteristischen Krystallisationen vermochte ich dann zwei- bis dreimal aus den alkoholischen Mutterlaugen der früher beschriebenen Modification abzuscheiden, alle Versuche, sie durch Abänderung der Bildungsverhältnisse in grösserer Menge oder gar als Hauptproduct zu gewinnen, blieben aber ohne Erfolg. Da aus der Beschreibung von Fischer nicht sicher hervorgeht, ob die von ihm erwähnten „zarten Krystalle" analysirt wurden, habe ich die Verbindung verbrannt und dieselben Zahlen erhalten, wie bei der früher beschriebenen.

0·1021 *g* über Schwefelsäure getrocknet gaben 0·1998 *g* CO_2 und 0·0554 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	53·36	51·33
H	6·01	6·67.

Die Substanz enthält Stickstoff, sie gibt mit eisessigsaurem Phenylhydrazin erwärmt Phenylglucosazon, über ihre Natur kann also kein Zweifel sein.

Die charakteristischen Unterschiede der zwei Modificationen des Dextrosephenylhydrazins, von welchen ich die bei 144—146° schmelzende mit α, die bei 115—116° schmelzende mit β bezeichnen will, sind, abgesehen vom Schmelzpunkte: Die α ist in heissem Alkohol schwerer löslich, und fällt stets krystallinisch in kleinen matten Kryställchen aus, die unter dem Miskroskop als unregelmässige Tafeln erscheinen, die β-Modification ist leichter löslich, aus sehr concentrirter Alkohollösung fällt sie immer amorph aus, krystallisirt bildet sie lange, weiche Nadeln.

Die Existenz zweier isomerer Verbindungen von Dextrose mit Phenylhydrazin ist somit zweifellos, beide entstehen aus der Dextrose durch Austritt von einem Sauerstoffatom, ein Vorgang, der nur unter der Annahme erklärt werden kann, dass die

[De]xtrose in verschiedenen Formen reagirt unter welchen einma[l] [ei]nere Anhydrid, das andere Mal der Aldehyd oder siebensäurige Alkohol in Betracht kommen.

Welcher dieser Formen die eine oder die andere Modification des Hydrazins zugehört, ist noch unsicher, vielleicht führen Versuche, die im Gange sind, zu einem Resultat. Die bisher ausgeführten haben anstatt Aufschluss zu geben, die Complication noch vermehrt. Da es wahrscheinlich war, dass wasserfreie Dextrose ($C_6H_{12}O_6$) bei höherer Temperatur keinerlei Umlagerung geneigt sei, wurde sie ohne Wasserzusatz mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin erwärmt. Schon nach ein und einhalbstündigem Erwärmen war klare Lösung eingetreten, die nach dem Erkalten in der gewöhnlichen Art durch Waschen mit Äther und Umkrystallisiren aus Alkohol weiter verarbeitet wurde. Die Hauptmenge des Hydrazins war die β-Modification, die alkoholischen Mutterlaugen schieden aber reichlich die charakteristischen Formen des α-Hydrazins ab; man kann sich, wenn die wasserfreie Dextrose als einheitlich angenommen wird, die gleichzeitige Bildung beider Substanzen wohl nur derart erklären, dass Wasser, das durch Reaction der krystallwasserfreien Dextrose mit Phenylhydrazin gebildet, von unverändertem Traubenzucker aufgenommen wurde, und dann die zweite Modification der Glucose entstanden ist, die dann mit Phenylhydrazin erst wieder in Umsetzung kam. Dafür dass die Phenylhydrazinverbindungen durch Umlagerung in einander übergehen, konnte nicht der geringste Anhaltspunkt beobachtet werden.

Da, wie schon erwähnt, auch die β-Modification in Phenylglucosazon übergeht, ist die Constitution der anhydridartigen Form des Traubenzuckers ausser Zweifel, sie muss ein α-Anhydrid sein, wie es die Eingangs ersichtliche Formel II ausdrückt.

Die Existenz zweier Glucosemodificationen macht es unausweichlich, den siebensäurigen Hexanalkohol zum mindesten als Übergangsform anzunehmen.

Dadurch gewinnen eine Reihe von Vorstellungen, bei welchen dieser und andere siebensäurige Alkohole in ätherartigen Verbindungen angenommen werden, an Berechtigung.

Hat doch Fittig den Rohrzucker als eine Verbindung erklärt, [...] der siebensäurigen Glucose und der siebensäurigen

Laevulose unter Austritt von 3 Mol. Wasser entstanden ist, eine ähnliche Constitution nimmt E. Fischer für den Milchzucker an, Habermann hat ganz analoge Annahmen für manche Glucoside gemacht.

Daran anknüpfend sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, dass auch andere Zucker als die Dextrose, so der Milchzucker, die Maltose, in ihren sogenannten Krystallwasserverbindungen nicht Krystallwasser enthalten, sondern äthylidenglycolartige Körper sind, eine Anschauung, die dem bekannten Verhalten der Zucker in keiner Weise widerspricht.

Bei dieser, sowie bei der vorhergehenden Untersuchung bin ich von Herrn D. Wiegmann auf das eifrigste unterstützt worden, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

XIII. SITZUNG VOM 23. MAI 1889.

Se. Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter setzt die Akademie mit hohem Erlasse vom 12. d. M. in Kenntniss, dass Seine kaiserliche Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog-Curator in der diesjährigen feierlichen Sitzung am 29. Mai erscheinen und dieselbe mit einer Ansprache eröffnen werde.

Der Secretär legt das von der Boué-Stiftungs-Commission der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in deutscher Übersetzung herausgegebene Werk: „Die europäische Türkei von Ami Boué“ (La Turquie d'Europe par A. Boué. Paris, 1840) vor. (Bd. I und II. Wien, 1889; 8°.).

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. A. Rollett in Graz übersendet eine Abhandlung: „Anatomische und physiologische Bemerkungen über die Muskeln der Fledermäuse“.

Ferner übersendet Herr Regierungsrath Rollett eine von Herrn Dr. Basilius Lwoff aus Moskau im physiologischen Institute der Grazer Universität ausgeführte Arbeit: „Über die Entwicklung der Fibrillen des Bindegewebes“.

Prof. R. v. Jaksch in Graz übersendet eine Abhandlung: „Zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte“.

Herr Prof. Dr. Franz Toula in Wien übersendet folgende Mittheilung: „*Pyrgulifera Pichleri* Hörn. in Bulgarien“.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Regierungsrath Prof. Dr. F. Mertens in Graz: „Über invariante Gebilde quaternärer Formen."

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Richard Firbas: „Über die in den Trieben von *Solanum tuberosum* enthaltenen Basen."

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Herrn K. Fuchs in Pressburg: Über die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mit kugelförmiger Oberfläche."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Gruber, W. L., Beobachtungen aus der menschlichen und vergleichenden Anatomie. IX. Heft. (Mit 4 Tafeln.) Berlin, 1889; 4°.

Experimental-Untersuchungen über das periodische Gesetz. I. Theil*

von

Dr. **Bohuslav Brauner.**

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Über das Atomgewicht des Tellurs.

Ich erlaube mir der hohen kaiserlichen Akademie der Wissenschaften den ersten Theil meiner Untersuchungen mitzutheilen, denen ich in den letzten sechs Jahren den grössten Theil meiner freien Zeit gewidmet habe.

Zur Ausführung eines Theiles dieser Untersuchung wurde mir von der kaiserl. Akademie zu Ende des Jahres 1887 eine Subvention ertheilt. Es gereicht mir zum besonderen Vergnügen, der hohen kaiserl. Akademie hiermit meinen innigsten Dank zu sagen, da ich ohne dieselbe kaum im Stande gewesen wäre, diese kostspielige Untersuchung weiter zu führen.

Historische Einleitung.

Das Atomgewicht des Tellurs[1] wurde von **Berzelius** im Jahre 1812 zu 128·9,[2] im Jahre 1818 zu 128·8, im Jahre 1832

---

* Der wesentliche Inhalt dieser Abhandlung wurde der kaiserl. Akademie in einem versiegelten Schreiben am 14. Februar 1889, unter dem Titel: „Über eine Anomalie des periodischen Systems" vorgelegt.

[1] Vergl. die Atomgewichts-Berechnungen von Clarke (Constants of Nature, Part V. Washington 1882), L. Meyer und Seubert (Leipzig 1883), Ostwald (Lehrbuch 1884) und Sebelien (1884).

[2] Die von mir in dieser Abhandlung benutzten Atomgewichte sind O = 16, S = 32·07, Cu = 63·3, Br = 79·963, Ag = 107·938. Die Gründe für die Annahme der Basis O = 16 habe ich vor Kurzem ausführlich wickelt in den Chemical News (58,307).

128·3 bestimmt, und zwar wurde zu diesem Zwecke Tellur ittelst Salpetersäure oxydirt und in das Tellurdioxyd übergeführt. Im Jahre 1857 erhielt v. Hauer durch Analyse des aliumtellurbromids Te = 127·9.

Seit dieser Zeit wurde die Zahl Te = 128 allgemein als das ahre Atomgewicht des Tellurs angenommen.

Im periodischen System der Elemente liegt das Tellur in der . Gruppe, 7. Reihe zwischen Antimon = 122 und Jod = 127, d Mendelejeff nahm an, dass das wahre Atomgewicht des llurs zwischen diesen Zahlen liege und etwa 125 betragen erde:

Sb	Te	J
122	125	127.

Da aber nach den genauen Bestimmungen von J. P. Cooke nerseits und von Stas andererseits dem Antimon und Jod die lgenden Atomgewichte zukommen: Sb = 119·96, J = 126·86, sollte das Atomgewicht des Tellurs noch kleiner sein und etwa 23—124 betragen.

Dieser Umstand veranlasste auch Wills,[1] im Jahre 1879 s Atomgewicht des Tellurs von Neuem zu bestimmen. Durch xydation des Tellurs mittelst Salpetersäure (I) erhielt Wills = 126·63—129·66. Oxydation mit Königswasser (II) ergab = 128·09—128·30. Endlich führte die Analyse des Kalium-llurbromids (III) zu den Zahlen Te = 126·39 — 127·93. ills zieht aus seinen Versuchen den Schluss, dass das llur nicht zwischen dem Antimon und dem Jod liege, sondern ss es im periodischen System hinter das Jod gestellt rden müsse.

Es sei mir erlaubt, darauf hinzuweisen, dass die für das omgewicht des Tellurs nach Wills sich ergebenden Zahlen r Versuchsreihe I (s. oben) um 3·03 Einheiten, der Reihe II 0·21 und der Reihe III um 1·54 variiren, während die aximal- und Minimalwerthe aller drei Versuchsreihen eine fferenz von 3·27 Einheiten zeigen, und so dürfte es als etwas wagt anzusehen sein, aus so wenig übereinstimmenden rsuchen den obigen theoretisch wichtigen Schluss zu ziehen.

[1] Wills, Chem. Soc. Journ. 1879. 704—713.

In Anbetracht des Umstandes, dass in derselben Weise, als die Elemente im periodischen System auf einander folgen, auch ihre Atomgewichte zunehmen, ein Umstand, der es vor Kurzem Basaroff[1] ermöglichte, dieser egelmässige Zunahme mathematisch und besonders schön graphisch zur Anschauung zu bringen, habe ich das Atomgewicht des Tellurs einer eingehenden Revision unterzogen. Ich habe gehofft, für dasselbe eine kleinere Zahl als J = 126·86 zu erhalten, da in einer ganzen Reihe von Fällen, wenn ein Element zuerst ein in das periodische System nicht passendes Atomgewicht zeigte (oder gezeigt hätte, wäre das System bekannt gewesen), es sich später noch stets herausstellte, dass der Fehler nicht in dem periodischen System, sondern in der ungenauen Bestimmung des Atomgewichtes liegt. Dies gilt von Li, Be, Sc, Ti, V, Co, Ga, Y, Nb, Mo, Ru, In, Sb, Cs, La, Ce, Ta, Os, Ir, Pt, Au, Th und U, also nahezu einem Drittel aller Elemente.

Darstellung des Materials.

Das zu meinen Versuchen dienende Tellur wurde aus Material zweierlei Art dargestellt. Zuerst dienten dazu ungarische Tellurerze: Nagyagit, Sylvanit und Petzit. Die pulverisirten Erze wurden zunächst mit verdünnnter und dann mit concentrirter Salzsäure ausgekocht (Berthier), um die meisten werthlosen Beimischungen zu entfernen. Nach Behandlung des Rückstandes mit Königswasser blieb — neben Gangart — nur Blei- und Silberchlorid ungelöst zurück. Nun wurde nach dem Vorschlage von Stolba[2] die Lösung mit Wasser verdünnt, um den grössten Theil des Tellurs als tellurige Säure (?) abzuscheiden, wobei aber gefunden wurde, dass mit dem Tellurigsäurehydrat und Telluroxychlorid bedeutende Mengen fremder Metalle, besonders Kupfer, als basische Tellurite, niederfallen.

Nach Ausfällen des Goldes mittelst Eisenvitriol wurde das Tellur aus der Lösung nach Stolba durch Eisenblech, unter Zusatz von Zinnchlorür, gefällt.

Derselbe Chemiker schreibt ferner vor, das durch Eisen gefällte rohe Tellur nach Oxydation mittelst Königswasser, sowie die rohe tellurige Säure durch Kochen mit Natriumcarbonat auf-

[1] Basaroff, Journ. der russ. chem. Gesellschaft 1887. 61—73.
[2] Stolba, Listy Chemické VI. 216.

zulösen. Dies gelingt aber nur theilweise, weil die anwesenden Schwermetalle, besonders das Kupfer, als basische Tellurite ungelöst bleiben und denselben durch anhaltendes Kochen mit Soda das Tellur nicht mehr entzogen werden kann. Ein Theil des Kupfers geht dagegen in Lösung über, und wenn man nun nach Stolba das Tellur mit Traubenzucker reducirt, so fällt das Kupfer als Oxydul mit dem Tellur nieder. Durch Schmelzen des so gefällten Tellurs mit Salpeter ist es mir nicht gelungen, die das Tellur verunreinigenden Metalle aus demselben zu entfernen.

Da sich also nach obiger Methode das Tellur nicht völlig reinigen lässt, und überdies das Auskochen der Erze mit Salzsäure eine sehr lästige Operation ist, so wurde die Darstellung des Tellurs aus Tellurerzen verlassen.

Das zweite Rohmaterial zur Darstellung des Tellurs bildete ungarisches Rohtellur. Die Schwermetalle der ersten Gruppe durch Schmelzen mit Soda und Schwefel zu entfernen, erwies sich als nicht zweckmässig, weil beim Behandeln der Schmelze mit Wasser beinahe alles Kupfer und der grösste Theil des Bleies als in dem Natriumsulfotellurat lösliche Sulfosalze in Lösung gehen und beim Behandeln der Lösung mit Säuren neben Tellurtrisulfid wieder gefällt werden, eine bisher wenig bekannte Thatsache. Es wurde desshalb zur Darstellung des reinen Tellurs aus käuflichen, sowie aus dem oben bei der Bearbeitung der Tellurerze nach Stolba erhaltenen Rohtellur das folgende Verfahren angewendet.

Das Rohtellur wurde in grossen Kolben mit Salzsäure übergossen und unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure oxydirt, bis die ursprüngliche schwarze Farbe des Pulvers verschwunden war. Die erhaltene grünlichweisse Masse wurde nun mehrere Mal mit Salzsäure eingedampft, um die Salpetersäure zu entfernen. Nach Behandeln des Rückstandes mit heisser Salzsäure wird mit salzsäurehaltigem Wasser verdünnt, so dass sich zwar das anwesende Bleichlorid, nicht aber tellurige Säure abscheidet. Es wird vorgeschlagen, das noch in Lösung befindliche Blei durch verdünnte Schwefelsäure auszufällen, aber in dem vorliegenden Falle entstand in der Flüssigkeit, aus der sich das Bleichlorid nach einigen Tagen abgesetzt hatte, durch Schwefelsäure kein Niederschlag.

Nun wurde die salzsaure Lösung zuerst mit gesättigter schwefeliger Säure etwas verdünnt und dann bei 60—70° gasförmige schwefelige Säure eingeleitet. Dabei fällt das Tellur mit einem Theile des in Lösung befindlichen Kupfers und Bleies gemischt nieder, während die übrigen Verunreinigungen in der von Kupfer dunkelgrün gefärbten Flüssigkeit gelöst bleiben. Nach dem Auswaschen, Filtriren und Trocknen beträgt das Gewicht des so erhaltenen Tellurs ungefär 53 p. C. des ursprünglichen Rohtellurs.

Um nun das Tellur von den noch beigemengten Metallen und dem etwa darin vorhandenen Selen (dessen Gegenwart in dem Material nachzuweisen mir übrigens trotz mehrerer Versuche nicht gelungen ist) zu befreien, wurde es in vielen Portionen mit dem fünffachen Gewichte Cyankalium in grossen Rose'schen Porcellantiegeln im Wasserstoffstrome geschmolzen, bis die Masse ruhig floss. Nach dem Erkalten wird die Masse aus dem Tiegel herausgenommen und in einem wohlverschlossenen Gefässe aufgehoben, und, wenn mehrere Kilogramme der Schmelze erhalten wurden, in einem mit Wasser gefüllten und wohlverschlossenen Gefässe unter möglichstem Luftabschlusse gelöst. Die erhaltene Lösung des Tellurkaliums besitzt eine schöne dunkel weinrothe Farbe. In dem übrigens unbedeutenden unlöslichen Rückstande befindet sich ein Gemisch von Telluriden verschiedener Schwermetalle neben etwas durch Einwirkung von Luft ausgeschiedenem Tellur, dessen Menge bei der unumgänglichen Filtration in freier Luft noch zunimmt. Durch die filtrirte Lösung wurde nun in einer geräumigen Flasche mit Hilfe der Wasserluftpumpe Luft hindurchgesogen, wobei sich bei Verwendung grösserer Mengen von Material erst nach tagelangem Durchleiten von Luft alles Tellur im krystallinischen Zustande ausscheidet. In der nun farblos gewordenen stark alkalischen Lösung ist neben etwas oxydirtem Tellur alles Kupfer als Kaliumkupfercyanür vorhanden. Selen konnte darin nicht nachgewiesen werden.

Das filtrirte und gewaschene Tellur wird nach dem Trocknen auf Porcellanschiffchen vertheilt und in einer weiten böhmischen Glasröhre im Wasserstoffstrome bei starker Rothgluth portionweise destillirt. Um das condensirte geschmolzene Tellur zu sammeln, wird das untere Ende der geneigten, mit Drathnetz umwickelten Glasröhre nach aufwärts gebogen. Sollte sich beim

Trocknen des Tellurs etwas davon zu Tellurdioxyd oxydirt haben, so wird das letztere, wie besondere mit reinem Tellurdioxyd angestellte Versuche gezeigt haben, vollständig reducirt. Nach beendeter Operation und Zerschlagen der Röhre findet man in den (an das Glas angeschmolzenen und meistens vernichteten) Porzellanschiffchen einen geringen aus etwas Kohle und den nicht flüchtigen Telluriden der Schwermetalle bestehenden schwarzen Rückstand.

Das destillirte Tellur bildet eine silberglänzende, krystallinische Masse, welche sich in reiner Luft nicht verändert. Der bei der Destillation zugleich gebildete Tellurwasserstoff zersetzt sich zum grössten Theile zu prachtvollen, mitunter centimeterlangen Krystallnadeln; doch entweicht aus der Röhre während der Destillation mit dem Wasserstoff stets ein ungemein übelriechendes Gas von höchst giftigen Eigenschaften, welches sich dem Tellurwasserstoff ähnlich verhält.

Das auf diese sehr kostspielige Weise erhaltene Tellur entspricht den bei gegenwärtigem Zustande unseres Wissens an seine Reinheit gestellten Bedingungen, da es sich bei nochmaliger Destillation im Wasserstoffstrome ohne Rückstand verflüchtigt und es auch auf andere Weise nicht gelingt, die Gegenwart fremder bekannter Elemente darin nachzuweisen.

Bestimmung des Atomgewichts.

Es war meine Absicht, das Atomgewicht des Tellurs nach möglichst vielen, von einander unabhängigen Methoden zu bestimmen, doch zeigte es sich später, dass die meisten dieser Methoden mit Fehlern behaftet sind. Das Tellur kommt in dieser, sowie auch in manch' anderer Beziehung, wie ich im Laufe dieser Untersuchung zeigen werde, seinem nächsten Atomanalogon, dem Antimon sehr nahe, von dem Berzelius[1] im Jahre 1812 sagte: „Ich habe niemals mit einer Materie, wo es so ausserordentlich schwer gewesen ist constante Resultate zu erhalten, gearbeitet."

[1] Berzelius, Schweigger's Journal VI. 149.

Die bei dieser Untersuchung verwendeten Reagentien, wie Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure waren aus Platingefässen fractionirt rectificirt, das Wasser durch Destillation mit alkalischem Permanganat unter Kühlung mit einem Platinkühler gereinigt.

A.) Überführung des Tellurs in das Dioxyd.

Zur Oxydation des Tellurs wurde *a)* Salpetersäure, *b)* Königswasser verwendet.

A. a) Oxydation mit Salpetersäure.

Das feingepulverte Tellur wurde im Versuch 1 und 2 im Platintiegel mit verdünnter Salpetersäure behandelt, worin es sich leicht löst. Dabei hielt man den Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt, um Verlust durch Verspritzen zu vermeiden. Nach beendeter Reaction wurde der Tiegelinhalt auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, und dann allmählig bis 400° erhitzt, wobei man jedoch bemerkte, dass die letzte Spur von Salpetersäure bei einer Temperatur fortgeht, bei welcher sich ein Theil des festen Tiegelinhaltes auf das den Tiegel bedeckende Uhrglas verflüchtigt.

Versuch 3 wurde in einem vorher mit Königswasser behandelten Kolben aus böhmischem Glase ausgeführt. Da es aber zuweilen geschieht, dass kleine Mengen von Tellur von Salpetersäure ungelöst bleiben, und die Methode keine constanten Resultate liefert, so wurde dieselbe verlassen.

Versuch Nr.	Tellur *g*	Tellurdioxyd *g*	Atomgewicht Te =
1.	1·9509	2·4437	126·7
2.	0·6212	1.1523	127·6
3.	1·2947	1·6267	124·8

A. b) Oxydation mit Königswasser.

Gewogene Mengen reinen pulverförmigen Tellurs wurden in einem vorher mit Königswasser anhaltend gekochten Kölbchen

(Fig. 1 *a*) mit Salzsäure übergossen und durch allmähligen Zusatz von Salpetersäure oxydirt. Da aber durch die entweichenden Gase bedeutende Mengen von Tellurlösung fortgeführt werden, so wurde der Kolbenhals mit einem in denselben eingeschliffenen Kugelapparat *b*, dessen ausgezogenes Ende in ein kleines Becherglas mit Wasser oder Säure tauchte, und in welchem die mitgerissenen Tröpfchen beim Passiren der darin enthaltenen Flüssigkeit sich condensirten, verschlossen. Die übrige Einrichtung dieses einfachen Apparates, welcher im Laufe dieser Untersuchung wiederholt angewendet wurde, wenn es sich darum handelte, gewogene Mengen von Substanzen, bei deren Lösung mit den entweichenden Gasen etwas fortgeführt werden könnte, ohne Verlust aufzulösen, ist aus der Zeichnung Fig. 1 verständlich.

Da beim Eindampfen der Lösung des Tellurs in Königswasser etwas Tellurtetrachlorid sich verflüchtigt, ein Umstand, der von Wills ausser Acht gelassen wurde, und ausserdem Spuren organischer Substanzen aus der Luft in das Tellurdioxyd gelangen, wodurch das letztere bei starkem Erhitzen reducirt werden könnte, so wurde das die Tellurlösung enthaltende Kölbchen (Fig. 2 *a*) in ein Luftbad *b*, über dessen Boden sich ein Schirm von Asbestpappe *c* befand, gestellt, mit einem luftdicht eingeschliffenen Aufsatz einer Drechsel'schen Waschflasche *d* verschlossen, und in einem Strome darüber gesogener reiner Luft eingedampft. Die einströmende Luft passirte Kalilauge *e*, eine lange Schicht von Baumwolle *f*, ein Gefäss mit Schwefelsäurebimstein *g* und trat in das Kölbchen durch eine zum Glühen gebrachtes Platin enthaltende Röhre *h* warm und trocken ein. Die einzelnen Theile des ziemlich complicirten Apparates waren unter völliger Vermeidung von Kork oder Kautschuk durch luftdichte Schliffe oder durch Anschmelzen mit einander verbunden. Die ausströmenden Dämpfe wurden in einem gekühlten Will-Varentrapp'schen Kugelapparat *i* und einer etwas Wasser enthaltenden Waschflasche *k* condensirt, und man fand darin immer mehrere Milligramme Tellur vor. Wurde nun dieser Theil der Tellurlösung unter Zusatz von Schwefelsäure eingedampft, so fand keine Verflüchtigung von Tellur statt und man konnte dieses Tellur in das sub *B* und *C* beschriebene basische Sulfat überführen und als solches wägen.

Der durch Vernachlässigung dieses verflüchtigten Antheiles verursachte Fehler ergibt das Atomgewicht um 1·2 Einheiten höher!

Nach Verjagen des Königswassers wurde der Inhalt des Kolbens ebenfalls in einem Strome reiner Luft bei etwa 110° wiederholt mit Salpetersäure eingedampft und schliesslich bis zu einer Temperatur erhitzt, bei welcher Tellursäure in Tellurdioxyd übergeht. Ich fand jedoch, dass bei etwa 450° etwas Tellur als weisser Dampf sich zu verflüchtigen beginnt, und dass das im Kolben hinterbleibende „Tellurdioxyd" beim Auflösen in Salzsäure einen geringen, selbst beim Kochen darin unlöslichen Rückstand hinterlässt.

Versuch Nr.	Tellur g	Tellurdioxyd g	Atomgewicht Te =
4.	2·3092	2·9001	125·0
5.	2·8153	3·5332	125·5
6.	4·0176	5·0347	126·4
7.	3·1613	3·9685	125·3
8.	0·8399	1·0526	126·4

B. Überführung des Tellurs in das basische Sulfat.

Nachdem es Marignac[1] gelungen ist, durch Überführen des Wismuthoxyds in das Sulfat das Atomgewicht des Wismuths zu bestimmen, versuchte ich dieselbe Methode auf das Tellur anzuwenden.

Zu diesem Zwecke wurde Tellurdioxyd in Salzsäure gelöst und auf je zwei Moleküle mit etwas mehr als einem Molekül destillirter Schwefelsäure versetzt. Beim Eindampfen und Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure (bei etwa 400°) bleiben glänzende Krystalle des Salzes Te_2O_4, SO_3 oder Te_2SO_7 zurück. Es ist auffallend, dass man bei der Ausführung der Operation in Platintiegeln ziemlich constante Resultate erhält (vergl. Versuch 9, 10, 11), während man in Glas- und Porzellangefässen aus dem basischen Sulfat die im Überschuss zugesetzte Schwefelsäure nicht

[1] Marignac, Arch. Sc. Phys. Nat. (3) 10. Separa

verjagen kann, ohne dass sich dabei ein Theil des Sulfats zersetzt, wodurch die Resultate zu hoch werden. (Versuch 12 und 13.)

Versuch Nr.	Tellurdioxyd g	Tellursulfat g	Atomgewicht Te =
9.	2·4437	3·0570	127·5
10.	1·0526	1·3202	125·5
11.	1·1523	1·4461	125·0
12.	5·0239	6·2182	136·4
13.	2·9818	3·7197	129·4

C. **Überführung des Tellurs in das basische Sulfat.**

Das Tellur wurde zunächst in das Dioxyd und das letztere, wie oben, in das Sulfat umgewandelt. Die Versuche 14—19 wurden im Platintiegel, der Versuch 20 im Glaskölbchen ausgeführt. Die Methode wurde verlassen, weil es trotz aller Vorsicht nicht gelungen ist constante Resultate zu erhalten.

Versuch Nr.	Tellur g	Tellursulfat g	Atomgewicht Te =
14.	1·9509	3·0570	127·1
15.	0·9212	1·4461	126·4
16.	0·8399	1·3202	125·9
17.	0·5836	0·9166	126·2
18.	0·5243	0·8261	125·1
19.	1·5464	2·4405	124·6
20.	5·1674	8·0271	130·0

Von den 20 bisher ausgeführten Versuchen hatten volle 14 für das Atomgewicht des Tellurs eine Zahl ergeben, welche kleiner ist als das Atomgewicht des Jods, indem annähernd Te = 125 gefunden wurde. Drei Zahlen (129—136) treten als offenbar zu hoch aus der Versuchsreihe heraus, und nur drei Versuche ergeben Zahlen Te = 127·6, 127·5 und 127·1, welche aber noch kleiner sind als die bisher giltige Zahl Te = 128. Ich versuchte noch andere Methoden anzuwenden, um die Frage zu entscheiden, ob das wahre Atomgewicht des Tellurs wirklich kleiner sei als das des Jods, wie man anzunehmen berechtigt wäre, ohne die auffallenden Unterschiede der sonst fehlerfrei scheinenden Methoden zu berücksichtigen.

D. Synthese des Tellursilbers.

Die Analogie zwischen Tellur und Schwefel, welche beide derselben natürlichen Gruppe angehören, lies erwarten, dass es gelingen würde, die Synthese des Tellursilbers in derselben Weise auszuführen, wie man durch Überleiten von Schwefeldampf über metallisches Silber Schwefelsilber erhält.

Zu diesem Zwecke wurde chemisch reines Silber (Darstellung s. unten) in ein gewogenes Schiffchen gebracht und in einer Porzellanröhre bei starker Rothgluth Tellurdampf darüber geleitet, welcher durch Erhitzen eines zweiten in demselben Rohr vor dem Silber befindlichen und Tellur enthaltenden Schiffchens generirt wurde. Über beide Schiffchen wurde Kohlensäure geleitet. Dieselbe wurde bereitet aus Marmor, welcher vorher durch längeres Evacuiren unter Wasser von mechanisch eingeschlossener Luft befreit wurde, und aus verdünnter Salzsäure. Das dem Kipp'schen Apparat entströmende Gas wurde zuerst durch eine lange, schief geneigte, mit einem dünnen Brei von Natriumcarbonat getränkte Glasperlen enthaltende Röhre, dann über eine Schicht von erhitztem Natriumcarbonat und endlich, um die letzte Spur von Salzsäure sowie den Sauerstoff zu entziehen, über erhitzten feinen Silberdraht (Tressensilber) und Kupferdrathnetz geleitet. Nach dem Trocknen strich die Kohlensäure über Tellur und mit dessen Dampf beladen über das Silber. Nach dem Erkalten der Röhre fand man das ursprüngliche Silber in eine glänzende geschmolzene, krystallinische Masse von Tellursilber Ag_2Te verwandelt.

Vers. 21. 1·1434 *g* Silber lieferten 1·8019 *g* Tellursilber (enthaltend 0·6585 Te). Daraus Te = 124·3.

Da hier möglicherweise ein Theil des Silbers der Wirkung von Tellurdampf entzogen blieb, so wurde eine neue Portion Silber mit einer überschüssigen Menge von pulverförmigem Tellur gemischt und im Kohlensäurestrome zuerst geschmolzen, dann stark geglüht. Es wurde gefunden, dass bei der Hitze eines gewöhnlichen Verbrennungsofens das erhaltene Tellursilber desto weniger spröde und desto schwerer schmelzbar ist, je mehr seine Zusammensetzung der Formel Ag_2Te sich nähert und beim Erreichen dieser Zusammensetzung schmilzt die Masse nicht mehr.

Versuch 22. 0·5382 *g* Silber lieferten:

	Dauer des Glühens in Stunden	Tellursilber *g*	Atomgewicht Te =
a)	4	0·8607	129·5
b)	7	0·8589	128·6
c)	15	0·8560	127·5

Um das im Inneren der geschmolzenen Masse etwa noch eingeschlossene überschüssige Tellur zu entfernen, wurde das Tellursilber zerrieben und durch weitere fünf Stunden geglüht. Es kam nicht mehr zum Schmelzen und sein Gewicht betrug 0·8513 *g*, woraus Te = 125·6.

Versuch 23. 1·0796 *g* Silber wurde mit überschüssigem Tellur gemischt und in derselben Weise zur Rothgluth erhitzt. Nach drei Stunden erhielt man 1·8906 *g* Tellursilber, nach elf Stunden 1·7194 *g*. Beim Glühen im Wasserstoffstrome geht keine Reduction vor sich, sondern es resultirte 1·7187 *g* Tellursilber, woraus Te = 127·8.

Versuch 24. Das Glühen wurde im Fletcher'schen, mit oder ohne Gebläse betriebbaren Röhrenofen (Tube Furnace), in welchem man eine Porzellanröhre leicht und schnell zur starken Gelbgluth erhitzen kann, vorgenommen. So hoch darf jedoch die Temperatur nicht gesteigert werden, weil sonst das Porzellanschiffchen mit der Porzellanröhre zu einer festen Masse zusammenschmilzt. Das Silber und Tellur enthaltende Schiffchen wurde eine halbe Stunde zur Rothgluth, dann nur zehn Minuten etwas unter volle Gelbgluth erhitzt.

0·4917 *g* Silber lieferten 0·7835 *g* Tellursilber, woraus Te = 128·1.

Aus diesen Versuchen sieht man, dass das Verjagen des überschüssigen Tellurs aus dem Silberpolytellurid bei einem Punkte beinahe aufhört, bei welchem die Verbindung auf zwei Atome Silber 127·5 bis 128·1 Tellur enthält. Vergrössert man jedoch die Oberfläche des Tellursilbers durch Zerreiben, so wird nach und nach das Tellursilber unter Verflüchtigung des Tellurs dissociirt.

Die partielle Synthese des Tellursilbers eignet sich aus diesem Grunde nicht zur genauen Atomgewichtsbestimmung des Tellurs.

E. Synthese des Tellurkupfers.

Das Kupfer verbindet sich mit Tellur noch viel begieriger als das Silber, so dass die, wie oben dargestellte, der Zusammensetzung Cu_2Te sich nähernde Verbindung beim Überleiten von frischem Tellurdampf bei Rothgluth an Gewicht zunimmt, und zwar geht diese Absorption viel besser im Wasserstoff, als im Kohlensäurestrome vor sich.

Das zu den Versuchen nöthige Kupfer wurde nach Hampe[1] durch Elektrolyse einer Kupferlösung, aus der die übrigen Verunreinigungen durch partielle Fällung mit Kalihydrat entfernt waren u. s. w. dargestellt. Vor dem Versuche wurde das Kupfer im Wasserstoff geglüht und im Kohlensäurestrome erkalten gelassen.

Da das Tellurkupfer überschüssiges Tellur, womit das Kupfer interessante höhere Telluride (Verbindungen und Legirungen) bildet, viel schwieriger verliert als das Tellursilber, so musste das Glühen im Kohlensäurestrome bei voller Gelbgluth des Fletcher'schen Gebläse-Röhrenofens vorgenommen werden. Um aber ein Zusammenschmelzen des Porzellanschiffchens mit der Porcellanröhre zu verhindern, wurde zunächst der Boden der Porzellanröhre mit durch Säuren gereinigten Seesand (Calaissand) bedeckt, dann das Kupfer enthaltende kleinere Porzellanschiffchen in ein bis an den Rand mit Calaissand gefülltes grösseres Schiffchen gelegt und beide Schiffchen auf die Sandunterlage des Porzellanrohrs geschoben. Nun wurde das Kupfer im Kohlensäurestrome zur Rothgluth erhitzt, dann durch Erhitzen eines dahinter liegenden, Tellur enthaltenden Schiffchens Tellurdampf darüber geleitet, und endlich die Hitze auf bestimmte Zeit zur vollen Gelbgluth gesteigert. Das Schiffchen mit Tellurkupfer wurde gewogen und von neuem geglüht.

Von den zahlreichen, bei verschiedener Temperatur ausgeführten Versuchen führe ich nur einen als Beispiel an.

Versuch 25. Das Glühen wurde zur vollen Gelbgluth gesteigert. Man sieht aus der folgenden Zusammenstellung, dass die in einer Minute stattfindende Gewichtsabnahme desto geringer

---

[1] Hampe, Zeitschr. anal. Chem. 1874. 352.

ist, je mehr sich die Zusammensetzung der Formel Cu_2 Te nähert. Aus 0·5033 *g* Kupfer wurde erhalten:

Dauer des Erhitzens zur Gelbgluth	Tellurkupfer *g*	Verlust an Te per Minute	Atomgewicht Te =
a) 5 Minuten	1·3136	—	—
b) 15 „	1·0533	0·0078	—
c) 25 „	1·0207	0·0033	130·2
d) 30 „	1·0108	0·0020	127·7
e) 35 „	1·0044	0·0013	126·1

Das im Kohlensäurestrome dargestellte und geschmolzene Tellurkupfer stellt eine schön fahlblaue, krystallinische Masse dar, welche im Versuche *e* an der Oberfläche blasig erschien, ein Beweis, dass der Verbindung Cu_2 Te bereits etwas freies Kupfer beigemengt war.

Wird das Tellurkupfer durch anhaltendes Erhitzen des Gemisches zur Rothgluth im Wasserstoffstrome dargestellt, so besteht es aus kleinen stahlglänzenden Rhomboëdern.

F. Synthese des Tellurgoldes.

Gold legirt sich ebenfalls von dem Verhältnisse Au_2: Te angefangen mit steigenden Mengen von Tellur in allen Proportionen. Beim Erhitzen der Legirungen zur Rothgluth im Kohlensäurestrome entweicht das Tellur rasch über jenes Verhältniss hinaus, ohne dass sich dann eine gleichförmige Legirung bildet, sondern man findet im Schiffchen ein Gemisch von silberglänzendem Tellurgold Au_2 Te neben freiem Golde.

Die übrigen von mir erhaltenen Resultate haben für die vorliegende Arbeit keine Bedeutung; sie zeigen nur, dass aus den Synthesen des Tellurgoldes das Atomgewicht des Tellurs nicht abgeleitet werden kann.

Alle hier kurz erwähnten metallischen Telluride bilden interessante Übergänge von Legirungen zu Verbindungen nach festen Verhältnissen, und ich möchte, wenn es möglich ist, dieselben später eingehender untersuchen.

Diese Synthesen bestätigen ferner den von Beketoff[1] in den Jahren 1859 und 1865 ausgesprochenen Grundsatz, dass die Affinität von zwei sonst heterogenen Elementen zueinander desto grösser ist, je mehr die in Verbindung tretenden Gewichtsmengen (Massen) einander gleich sind. Die Affinität zum Tellur nimmt in der folgenden Reihe mit steigendem Atomgewicht des Metalls ab:

$$Cu_2 : Te = 126 : 126$$
$$Ag_2 : Te = 216 : 126$$
$$Au_2 : Te = 394 : 126$$

und zugleich sehen wir, dass diejenige Verbindung auch in der Hitze am beständigsten ist, bei welcher die Gewichte der sich verbindenden Körper am annäherndsten gleich sind.

G. Analyse des Tellurdioxyds.

Pettersson und Ekman[2] bestimmten das Atomgewicht des Selens durch Reduction des Selendioxyds in chlorwasserstoffsaurer Lösung mit schwefliger Säure und Wägen des erhaltenen Selens. Ich versuchte auf dieselbe Weise das Atomgewicht des Tellurs zu bestimmen.

Zur Darstellung von reinem Tellurdioxyd wurde reines destillirtes Tellur in Königswasser gelöst, die Lösung mehrere Mal mit destillirter Salpetersäure eingedampft und die erhaltene tellurige Säure in kleinen Portionen im Platintiegel geschmolzen. Nach kurzem Schmelzen erhält man das Tellurdioxyd als milchweisse spröde, krystallinische Masse, welche aber durch Aufnahme von Spuren Platin gelb bis bräunlichgelb wird, wenn das Schmelzen etwas länger fortgesetzt wird.

Das Auflösen gewogener Mengen des gepulverten Dioxyds in Salzsäure geschah, um einen Verlust durch Verflüchtigung des gebildeten Chlortellurs zu verhindern, in dem in Figur 1 abgebildeten Glasapparate. Die erhaltene gelbe Lösung wurde in

---

[1] Beketoff. Untersuchungen über die Erscheinungen der Verdrängung, Charkoff 1865 (russisch).

[2] Pettersson und Ekman. Nova Acta. Reg. Soc. Upsal. III. Separatabdruck.

dem Kölbchen mit gesättigter schwefeliger Säure versetzt, wobei sich das Tellur oft in so feinvertheiltem Zustande ausscheidet, dass die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte dunkel-grünlich-blau, blau oder violett erscheint.[1] In die auf 60—70° erhitzte Flüssigkeit wurde dann noch längere Zeit schwefelige Säure eingeleitet, wobei sich freies Tellur, zu Klumpen zusammengeballt, ausscheidet.

Der Inhalt des Kölbchens wurde nun noch einige Zeit gelinde erwärmt, um die Reduction vollständig zu machen und nach dem Erkalten in demselben Kölbchen durch Decantation zuerst mit schwefeligsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser sechs- bis achtmal gewaschen und die decantirte Flüssigkeit in einem Becherglase aufgehoben und später filtrirt. Durch wiederholte Versuche fand ich, dass dieses feinvertheilte Tellur schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, so dass ein kleiner Theil durch Berührung mit der zuerst saueren Waschflüssigkeit aufgelöst wird. Die eingedampfte Waschflüssigkeit liefert beim Behandeln mit schwefeliger Säure immer einige Milligramme Tellur.

Diese Neigung des feinvertheilten Tellurs zur Oxydation ist so gross, dass beim Übergiessen desselben mit Salzsäure schon nach kurzem Stehen an der Luft bedeutende Mengen als Tellurtetrachlorid in Lösung gehen, während das Tellur an und für sich in Salzsäure unlöslich ist. Noch begieriger wird der Sauerstoff bei 100° absorbirt, wie folgender Versuch zeigt.

Versuch 26. 3·8745 *g* Tellurdioxyd lieferten auf obige Weise reducirt und auf gewöhnlichem Filter durch zwei Stunden bei 110° getrocknet:

a) 3·1245 *g* = 80·63 % Tellur (die Theorie verlangt 79·95). Vergl. *H*.

b) 3·1279 *g* = 80·71 % Te nach weiteren sechs Stunden und

c) 3·1396 *g* = 81·01 % Te nach weiteren sechs Stunden.

Die Gewichtszunahme des Tellurs beim Trocknen in luftverdünntem Raume ist ebenfalls bedeutend und der einmal gebundene Sauerstoff lässt sich erst beim Erhitzen des Tellurs

[1] Ich habe keine Angabe über die Farbe dünner Schichten von Tellur finden können. Das Selen ist unter gleichen Bedingungen prachtvoll blau durchscheinend.

im Wasserstoffstrome zum Schmelzen entfernen, das heisst bei einer Temperatur, bei welcher das Tellur zu verdampfen beginnt.

Auch das im Kohlensäurestrome getrocknete Tellur gab beim Schmelzen im Wasserstoffstrome deutliche Wassertropfen, zum Beweis, dass es sich beim Auswaschen oberflächlich oxydirt hatte. Aus diesem Grunde war es nothwendig, das Tellur möglichst schnell auszuwaschen und zu filtriren. Da aber das feinvertheilte Tellur durch Glaswolle, Asbest, ja selbst künstlichen Bimstein hindurchgeht, das Arbeiten mit gewogenen Papierfiltern aber keine genauen Resultate liefern kann und ausserdem dabei das Tellur mit der Luft in Berührung gelangt, so wendete ich die Methode der „verkehrten Filtration" (reversed filtration) an.

Ich gebe hier eine kurze Beschreibung des von Munroe[1] herrührenden und von J. P. Cooke[2] und Thorpe[3] ausgebildeten Verfahrens mit einigen Modificationen, um die Aufmerksamkeit meiner österreichischen Fachgenossen auf dieses praktische, bei uns unbekannte Verfahren, welches einen willkommenen Ersatz für das Arbeiten mit gewogenen Filtern bildet, zu lenken.

Über die verkehrte Filtration.

Man braucht dazu eine „Rose" aus Platin von der in Figur 3 abgebildeten Grösse,[4] deren flacher, polirter Boden von $^{15}/_{16}$ englischer Zoll (= 2·4 *cm* Durchmesser) eine Anzahl runder 0·5 *mm* grosser Löcher besitzt. Man schneidet mit Hilfe einer Kupferschablone und einer sehr scharfen Scheere aus nicht zu dünnem mit Salzsäure ausgelaugtem schwedischen Filtrirpapier runde Scheiben, die ein wenig kleiner sind als der Boden der Rose. Nachdem man diese Filterchen im Porzellantiegel bei 100° getrocknet und gewogen,[5] legt man sie auf die Rose und befeuchtet

[1] Munroe, Am. Journ. of Science, May 1872.

[2] Cooke, Proc. Amer. Academy. Vol. XII. Separatabdruck, S. 129.

[3] Thorpe, Chem. Soc. Journ. 1885, p. 123.

[4] Von der Firma Johnson, Matthey & Co. in London für 13 bis 15 Shillings zu beziehen.

[5] Das Gewicht der Filterchen beträgt 0·017—0·020 *g* und ändert sich bei der Wägung praktisch nicht. Man kann eine grössere Menge der mit Bleistiftzahlen bezeichneten Filterchen auf einmal trocknen und nach der Wägung vorräthig halten.

sie mit Wasser, so dass sie an der durchlöcherten Fläche festhaften und alle Öffnungen bedecken.

Die Rose Fig. 4 *a* wird mit Hilfe eines Stückchens engen Kautschukschlauches *b* an das ausgezogene bis auf ihren Boden reichende Glasrohr *c* befestigt, so dass das Papierfilter horizontal zu liegen kommt und die Rose leicht abgenommen werden kann. Das andere Ende des Glasrohres *c* mündet in das unter einer Glasglocke *d* befindliche Becherglas *e*, in welches durch Evacuiren der Glocke mittelst der Wasserluftpumpe die Flüssigkeit ohne Verlust filtrirt werden kann. Man giesst die zu filtrirende Flüssigkeit in einen etwa 50 cm^3 fassenden Porzellantiegel *f*, der sich im oberen abnehmbaren Theile *g* des mit Zahn und Trieb versehenen Gestelles[1] *h* befindet. Man richtet die Dimensionen der Glasröhre *c* so ein, dass bei tiefstem Stande des Tiegels die Rose über demselben schwebt, während bei der Filtration durch Heben des Tiegels die Rose mit dem Filter bis an den Boden des Tiegels angedrückt werden kann.

Bei der Operation selbst bringt man die von einem Niederschlage decantirte Flüssigkeit, oder, wenn die Menge des Niederschlages gering ist, die ganze Flüssigkeit sammt dem Niederschlage in den Tiegel und hält durch Heben des Tiegels die Rose und das Filter mit der Oberfläche des Tiegelinhaltes in Berührung, wobei die filtrirte Flüssigkeit in das in der evacuirten Glocke befindliche Becherglas gelangt. Nach völligem Auswaschen des Niederschlages wird die Rose mit dem Filter an den Boden des Tiegels gedrückt und der so beinahe trockengesaugte Niederschlag sammt Rose, Filter und Tiegel nach dem Trocknen am besten gegen einen gleichen Tiegel als Tara gewogen. Auf diese Weise lassen sich z. B. bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen noch Milligramme Arsensulfid rasch und genau bestimmen.

Nun wurde die vom Tellur decantirte Waschflüssigkeit mit Hilfe der „Platinrose" abgesogen, das Tellur im Tiegel mit Alkohol gewaschen, der Tiegel sofort in ein Luftbad gebracht und das Tellur im Wasserstoffstrome getrocknet.

[1] Mir wurde dieses Gestell in ausgezeichneter Ausführung von der Firma Jos. & Jan. Frič, Prag N, geliefert.

Die so ausgearbeitete Methode liess auf Erfolg hoffen, doch stellte sich wieder ein anderer Übelstand ein, der darin bestand, dass das Tellur beim Fällen etwas Schwefelsäure, ja selbst Salzsäure, wahrscheinlich als Tellurdichlorid, mit sich niederreisst, von denen es sich auch durch lange fortgesetztes Waschen nicht befreien lässt, und welche erst beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf etwa 300°, zum grössten Theile aber kaum vollständig, entweichen.

So modificirt, erlaubt die Methode eine ziemlich genaue Bestimmung des Tellurs auszuführen, wie folgender Versuch zeigt.

Versuch 27. 2·5489 *g* Tellurdioxyd lieferten nach der Reduction mit schwefeliger Säure und Trocknen im Wasserstoffstrome in dem zur Fällung dienenden Kolben bei 130°: *a)* 2·0389 *g* Tellur, während aus dem Filtrate noch *b)* 0·0047 *g* Tellur erhalten wurden. Das Tellur *(a)* wurde nun in dem mit eingeschliffenem Drechsel'schen Aufsatz versehenen Kölbchen im Wasserstoffstrome auf 300° erhitzt, wobei die entweichenden saueren Dämpfe eine Silberlösung weiss fällten, ein Beweis, dass Salzsäure, aber kein Tellurwasserstoff entweicht. Die Gewichtsabnahme betrug 0·0062 *g*. Das Gesammtgewicht des Tellurs beträgt daher 2·0374 *g*.

Daraus ergibt sich das Atomgewicht des Tellurs zu Te = 127·5 und die Zusammensetzung des Tellurdioxyds zu:

Tellur........	79·93
Sauerstoff.....	20·07
	100·00

H. Analyse des Tellurtetrabromids.

Von den bisher angeführten Methoden eignet sich vielleicht nur die zuletzt beschriebene einigermassen zur genauen Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs. Ich habe versucht, zu diesem Zwecke die Analyse des Tellurtetrabromids zu verwenden, weil die ponderale, besonders aber die volumetrische Bestimmung des gebundenen Broms nach Stas,[1] bei richtiger Ausführung, die bei weitem genaueste aller quantitativen Methoden vorstellt,

[1] Stas, siehe besonders: Mémoires de l'Académie Royale de Belgique I. 43 (2), p. 1—105.

während die Bestimmung des Chlors als Chlorsilber, wegen der bedeutenden Löslichkeit des letzteren in Wasser, wie Stas[1] in seiner classischen Abhandlung: „Recherches de Statique Chimique“ zeigte, mit sehr schwer auszugleichenden Fehlern behaftet ist. Es geht ferner aus den mustergiltigen Untersuchungen von Cooke[2] über das Antimon und von Mallet[3] über das Aluminium hervor, dass das Bromid, wegen der absoluten Unlöslichkeit des Bromsilbers in Wasser und in verdünnten Säuren die geeignetste Verbindung zur Bestimmung des Atomgewichtes ist, und in der That zeigen die im periodischen System benachbarten Elemente Antimon und Tellur auch in dieser Beziehung die grösste Analogie.

Über das Brom.

Reines Brom bereitete ich auf zweierlei Weise.

A. Käufliches Brom wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und dann in einer concentrirten Auflösung von Bromcalcium gelöst. Das letztere bereitete ich nach Stas aus Calciumhydroxyd, Ammoniak und Brom, Eindampfen des mit etwas überschüssigem Calciumhydroxyd versetzten Productes zur Trockne und Filtration des gelösten Rückstandes. Die concentrirte Lösung des Calciumpolybromids wurde mit viel Wasser verdünnt und das gefällte von Chlor befreite Brom nach Abscheiden mit Hilfe eines Scheidetrichters mit Calciumbromid und -Oxyd getrocknet. Die letzte Spur von Wasser wurde durch wiederholtes Schütteln mit in einem Luftstrome sublimirtem Phosphorpentoxyd entzogen und schliesslich das trockene Brom in einem mit luftdichten Schliffen versehenen Glasapparate im Kohlensäurestrome (um die sonst unvermeidliche Condensation der Luftfeuchtigkeit an den eiskalten Theilen im Innern des Apparates zu verhindern) destillirt.

Beim Übersättigen eines Theiles von diesem Brom mit Kalilauge zeigte sich ein aromatischer Geruch, offenbar von einer

---

[1] Stas, Ann. chim. phys. (4) 25. 22—94. (5) 3. 145—188 und 289—327.

[2] Cooke, Proceedings of the American Academy XIII. 1—71, XV. 251—255, XVII. 13—22 (Separatabdrücke).

[3] Mallet, Phil. Trans. 1880. Apr. 22. Chemical News. 45. 256, 268, 281. 46. 15, 27, 41.

Spur in dem Brom ursprünglich vorhandenen Kohlenstoffbromids (Bromoform?) herrührend. Dieser geringe Gehalt an organischem Bromid erwies sich für meine Zwecke als gleichgiltig.

Dieses Brom bezeichne ich weiter als „Brom *A*".

B. Käufliches reinstes Bromkalium (von Gehe) wurde durch Chromsäure unvollständig zersetzt. Das folgende Verhältniss erwies sich als das günstigste: 150 *g* pulverisirtes Kaliumdichromat wurden in 600 *g* reiner concentrirter Schwefelsäure eingetragen und der heisse Brei mit 500 *g* Wasser versetzt. Dann werden 350 *g* Bromkalium in 500 *g* warmem Wasser gelöst und in eine geräumige Retorte gebracht. Der Hals der Retorte ist in den Kühler luftdicht eingeschliffen. Dann wird vorsichtig das etwas erkaltete Chromsäuregemisch in die Retorte eingetragen und die Gefässe werden mit noch etwa 500 *g* Wasser nachgespült. Die Destillation muss aus der ganz in Wasser von 65° getauchten Retorte vorgenommen werden, da bei jeder anderen Art des Erhitzens das Brom explosionsartig in Dampf verwandelt wird. Das überdestillirende Brom wurde in Wasser aufgefangen und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt 210 *g* statt der theoretisch berechneten 235·1 *g*.

Das gewaschene Brom wurde, um es von den darin etwa noch vorhandenen letzten Spuren von Chlor und Jod zu befreien, nach einer von Stas[1] herrührenden, leider aber wenig bekannten (und nirgends citirten) Vorschrift über ein Gemisch von 300 *g* Wasser, 250 *g* Bromkalium und 25 *g* körniges Zinkoxyd (durch Erhitzen des reinsten basischen Nitrats zur Weissgluth dargestellt) rectificirt. Dasselbe Gemisch kann zur Rectification von zwei Portionen Brom von je 400 *g* Gewicht benutzt werden. Das von Wasser getrennte Brom wurde zuletzt durch wochenlanges Schütteln mit Bromcalcium und Calciumoxyd entwässert und die letzte Spur von Wasser durch Baryumoxyd entzogen. Schliesslich wurde es aus dem oben beschriebenen Glasapparat destillirt.

Leider enthält auch das auf diese Weise dargestellte Brom Spuren eines Kohlenwasserstoffbromids, welches sich aus den unvermeidlichen Theilchen von Staub oder Papierfasern gebildet hat. Wie muss man die peinliche Sorgfalt von Stas bewundern,

---

[1] Stas, l. c. S. 19.

dem es gelungen ist, ein von Bromoform ganz freies reines Brom darzustellen!

Dieses Brom siedete bei 63°, und ich bezeichne es als „Brom *B*“.

Darstellung des Tellurtetrabromids.

Zur Darstellung des Tellurtetrabromids diente eine (Sublimations-)Röhre von bestem böhmischen Glas, welche an einem Ende zugeschmolzen, am anderen mit einem konisch erweiterten Schliff versehen war. In diesen Schliff passte ganz luftdicht einerseits ein Drechsel'scher Aufsatz, anderseits eine am anderen Ende etwas verengte Glasröhre von gleichem Kaliber.

Die Sublimationsröhre wurde in kaltes Wasser senkrecht getaucht, mit dem Vielfachen der theoretisch nöthigen Menge von Brom beschickt und nun das feingepulverte, über Phosphorpentoxyd getrocknete reine Tellur in kleinen Portionen eingetragen, so lange sich noch energische Reation durch Zischen kundgab. Dabei wurde die Röhre von Zeit zu Zeit geschüttelt. Endlich resultirte ein dünner, von überschüssigem Brom dunkelorange gefärbter Brei. Um nun den grossen Überschuss von Brom zu verjagen, wurde die Röhre in heisses Wasser getaucht und mittelst der erwähnten, luftdicht eingeschliffenen Aufsatzes absolut trockene Kohlensäure durch das Rohr geleitet. Nach Verjagen des Broms hinterbleibt das Tellurtetrabromid $TeBr_4$ als prachtvoll gelbe lockere Masse. Die letzte Spur von Brom wurde durch gelindes Erhitzen im Vacuum entfernt.

Beim Auflösen des Productes in Salzsäure oder Weinsäure zeigte es sich, dass etwas freies Tellur zurückbleibt, welches in Folge von Einhüllen in das gebildete Tetrabromid der Einwirkung von Brom entging. Beim Erhitzen des Tetrabromids auf höhere Temperatur entsteht aus diesem und dem eingehüllten Tellur das Tellurdibromid: $TeBr_4 + Te = 2\ TeBr_2$.

Das Tetrabromid selbst kann unter gewöhnlichem Luftdruck nicht geschmolzen oder destillirt werden, ohne sich zum Theil in das Dibromid und in freies Brom zu zersetzen. Um das Dibromid zu entfernen und das Tetrabromid in reinem, zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, verfuhr ich nach vielen vergeblichen Versuchen wie folgt.

Die das gelbe, voluminöse, mit etwas freiem Tellur gemengte Tetrabromid enthaltende Glasröhre, Fig 5 *a*, wurde mittelst der luftdicht eingeschliffenen Glasröhre *b* mit einer guten Wasserluftpumpe verbunden. Zwischen der Pumpe und der Röhre befand sich, um die Feuchtigkeit auszuschliessen, eine an *b* angeschmolzene mit Schwefelsäure und Bimstein gefüllte U-Röhre *c*. Die Glasröhre mit dem Bromid wurde zu etwa drei Viertel (des unteren Theiles) in ein aus Asbestpappe und Platindrath hergestelltes, oben mit einer Glimmerplatte *dd* verschliessbares Luftbad *ee*, nebst einem Thermometer *f* horizontal eingesenkt. Nun wurde die Röhre evacuirt und das Luftbad auf 200° erhitzt. Bei dieser Temperatur lässt sich das Tetrabromid von dem Dibromid durch fractionirte Sublimation trennen, da sich das letztere vollständig verflüchtigt, das erstere aber im Rohr zurückbleibt.

Durch vorsichtiges Erhitzen des ausserhalb des Luftbades liegenden Theiles der Röhre lässt sich nun das Dibromid bis über den Schliff des Versuchsrohres hinaus in das mit der Pumpe verbundene kürzere Rohr *b* sublimiren, so dass nun das Versuchsrohr bloss das Tetrabromid enthält.

Um mich zu überzeugen, dass das Tetrabromid rein ist, erhitze ich das Luftbad nun bis über 300°, wobei das Tetrabromid in den kälteren Theil der Röhre sublimirt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wäre es mit einer Spur von Oxybromid $TeOBr_2$ verunreinigt, so würde sich dasselbe nach der Gleichung:

$$2\,TeOBr_2 = TeBr_4 + TeO_2$$

zersetzen und unter Zurücklassen von feinen Klümpchen von Tellurdioxyd das Tetrabromid verflüchtigen. Besondere, mit theilweise oxydirtem Tellur angestellte Versuche zeigten, dass sich auf diese Weise noch 0·09% Sauerstoff im Tetrabromid erkennen lassen.

Das Tetrabromid sublimirt in feuerrothen krystallinischen Krusten von ungewöhnlicher Pracht, welche beim Erkalten schön orange werden. Die Krusten sind sehr compact und lassen sich von der Glasröhre leicht ablösen. Bei sehr langsamer Sublimation bilden sich schöne dunkelgelbe deutlich ausgebildete Säulen von unbekannter Krystallform.

Das Einwägen zur Analyse geschah in kleinen Bunsen'schen Wägegläschen (wobei ein leeres Glas als Tara diente), und das Tellurtetrabromid erwies sich während des Wägens weder als flüchtig, noch als hygroskopisch, so dass sein Gewicht unter Benützung der Methode der Schwingungen bis auf wenige Hundertstel Milligramm genau bestimmt werden konnte.

Um das gewogene Bromid in Lösung zu bringen, übergoss ich dasselbe in dem Wägegläschen mit einer Lösung von 1 Theil reinster Weinsäure und 1 Theil Wasser, wobei die Lösung in kurzer Zeit erfolgte. Wird aber mehr Wasser genommen, so scheidet sich etwas tellurige Säure (neben etwas Oxybromid) aus, welche später nur sehr schwer in Lösung zu bringen ist, während bei dem obigen Verhältniss die einmal entstandene schön orangegelbe Lösung mit viel Wasser zu einer absolut farblosen und klaren Lösung (d. h. einer bromwasserstoffsauren Lösung von Tellurtartrat) verdünnt werden kann.

Auch hier würde etwas ungelöstes Tellurdioxyd zurückbleiben, wenn das Tetrabomid nur eine Spur von Oxybromid enthielte.

Eine vorläufige Bestimmung des Broms durch Fällen als Bromsilber ergab folgendes Resultat:

Versuch 32. $3\cdot1591\,g$ $TeBr_4$ lieferten $5\cdot3612\,g$ Bromsilber, woraus $Br = 72\cdot22\%$ und $Te = 123\cdot0$.

Spätere genaue Versuche ergaben den Procentgehalt an Brom zu $71\cdot48\%$. Daraus folgt, dass das Bromsilber um $0\cdot0552\,g$ zu schwer war. Eingehende Untersuchung zeigte, dass diese Gewichtszunahme durch zwei Ursachen bedingt ist.

Erstens bilden sich in concentrirten Lösungen, welche Tellur, Weinsäure und Brom enthalten, nach Zusatz von überschüssigem Silbernitrat — neben dem Bromsilber — feine Krystalle einer schwer in Wasser löslichen Verbindung, welche aus Weinsäure, Tellur und Silber besteht und wahrscheinlich nach der Formel $(C_4H_4O_6)_2\ Ag_2 . TeO_2 . 2H_2O$ zusammengesetzt ist (Tellursilberbrechweinstein), wie folgende Analyse[1] zeigt:

---

[1] Ausgeführt durch Herrn Assistenten A. Polan, dem ich hiermit meinen Dank sage.

$0 \cdot 4660\,g$ Substanz lieferten $0 \cdot 1913\,g$ AgCl.

Berechnet	Gefunden
31·2	30·9

Das analoge Citrat scheint der Formel $(C_6H_5O_7)\,Ag_2H$.$TeO.2H_2O$ zu entsprechen.

$0 \cdot 6491\,g$ Substanz lieferten $0 \cdot 3205\,g$ AgCl.

Berechnet	Gefunden
36·7	37·1

Bei dem Tartrat tritt wieder die volle Analogie mit dem Antimon auf, da Cooke bei dem gleichen mit Antimontribromid ausgeführten Versuch die Bildung der Verbindung $(C_4H_4O_6)\,Ag$ $.SbO.H_2O$ beobachtete.

Um das Mitreissen des Silbertellurtartrats mit dem Bromsilber zu verhindern, wurde bei der Fällung des Bromsilbers von nun an *a)* ein Überschuss von Silbernitrat vermieden, und *b)* die Lösung mit Wasser auf 300—500 cm^3 verdünnt, weil ich fand, dass der Tellursilberbrechweinstein, der sich übrigens erst bei Gegenwart von viel überschüssigem Silbernitrat bilden kann, bei Gegenwart von Weinsäure schon in Wasser bedeutend löslich ist, noch mehr aber bei Gegenwart von Salpetersäure, welche bei dem Versuch stets im freien Zustande vorhanden ist.

Diese Löslichkeit in Salpetersäure ist so bedeutend, dass weder aus einer verdünnten, noch aus einer concentrirten salpetersauren Lösung eine Ausscheidung des oben analysirten Salzes stattfindet.

Die zweite Ursache der Gewichtszunahme des Bromsilbers liegt darin, dass selbst aus verdünnten weinsauren Tellurbromidlösungen durch Silbernitrat ein durch Tellur verunreinigtes Silberbromid niedergeschlagen wird, was man daraus erkennt, dass sich das Silberbromid (z. B. vom Versuch 32 u. a.) bei der Berührung mit Zink unter Ausscheidung von flockigem Tellur schwarz färbt.

Dieser Tellurgehalt des Bromsilbers ist der besonders beim Bromsilber sehr hervortretenden Eigenschaft der Silberhaloide zuzuschreiben: beim Fällen fremde in der Lösung befindliche

ffe mit niederzureissen. Dies lässt sich nur dadurch vermeiden, ss man — nach dem Vorschlage von Stas — das Bromsilber der gefällten Lösung, sowie mit dem zum Auswaschen nenden Salpetersäure enthaltenden Wasser bei völligem Licht-schluss wiederholt und kräftig schüttelt. Nach Beendigung des rsuches findet man das Bromsilber vollkommen frei von Tellur.

Mehrere nach dieser Methode ausgeführte vorläufige Ver-che ergaben der Wahrheit bereits sehr nahe kommende Resul-e; doch will ich die, wie man sieht, mit beinahe unüberwind-ien Schwierigkeiten verbundenen Vorversuche übergehen, um es Überflüssige zu vermeiden. Es sei hier nur ein mit besonderer rgfalt ausgeführter Versuch angeführt.

Versuch 33. 3·82048 *g* Tellurtetrabromid wurden in Wein-ire gelöst, mit der nöthigen Menge Silbernitrat versetzt und ter Anwendung der Methode der verkehrten Filtration (siehe n unter *G*) bei gelbem Lichte im Finstern filtrirt und waschen. Ich erhielt 6·41734 *g* Bromsilber = 71·482% Brom. s Atomgewicht des Tellurs ergibt sich daraus zu 127·61.

Die weiteren Analysen des Tellurtetrabromids wurden nun ch Titration des Broms mit Silber nach Stas ausgeführt.

Über das Silber.

Reines Silber stellte sich nach zwei von Stas angegebenen thoden dar.

A) Reinstes Silber der Münze wurde in destillirter Salpeter-re gelöst und das Nitrat geschmolzen. Das durch destillirte zsäure gefällte und durch Schütteln gewaschene Chlorsilber rde mit Königswasser ausgekocht, gewaschen und mit reiner tronlauge und Milchzucker reducirt. Das mit Wasser ge-schene Metall wurde nacheinander mit verdünnter destillirter nwefelsäure und mit Ammoniak digerirt und mit 5% seines wichtes, eines Gemisches von 9 Theilen Borax mit 1 Theil tronsalpeter, im Pariser Tiegel geschmolzen. Das Metall rde in eine aus Kaolin gefertigte Stangenform gegossen, mit esand und Ammoniak gereinigt und unter Anwendung von viel zwischen glatten harten Stahlwalzen zu Bändern gewalzt. Die nder wurden mit Seesand, Ammoniak und Spiritus abgerieben,

getrocknet, mit einer harten Scheere zerschnitten und zuerst mit starker Salzsäure ausgekocht, dann mit Ammoniak digerirt, endlich getrocknet und im Porzellantiegel nahezu zum Schmelzen erhitzt. Das Silber war von prachtvoll weisser Farbe, sowie sehr weich und biegsam. Es löste sich schon in der 4·5fachen Menge von Salpetersäure ($d = 1·24$) in der Kälte auf, ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen.

Dieses Silber bezeichne ich als „Silber *A*“.

B) Geprägtes Silber von 0·900 Feingehalt wurde in Salpetersäure gelöst und die eingedampfte Lösung längere Zeit geschmolzen. Die Schmelze wurde mit ammoniakalischem Wasser aufgenommen und die Lösung erst nach mehreren Tagen filtrirt. Die Lösung wurde dann mit dem Doppelten der theoretisch nöthigen Menge einer selbstbereiteten ammoniakalischen Lösung von Ammoniumsulfit zuerst in der Kälte in verschlossenen Gefässen reducirt, wobei der grösste Theil des Silbers in prachtvoll glänzenden, scheinbar hexagonale Pyramiden darstellenden mikroskopischen Krystallen niederfällt. Der Rest des Silbers wurde in der Wärme gefällt. Das Silber wird dabei so vollständig niedergeschlagen, dass der Verlust bei 300 *g* nur 1·7 *g* betrug. Das gewaschene Silber wurde mehrere Wochen mit Ammoniak stehen gelassen. Beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung erhielt ich einen schwarzen, merkwürdigerweise selbst durch Stoss nicht explodirenden Rückstand, der nach Behandeln mit Salzsäure nur 2·25 Silber (als Chlorid gewogen) enthielt. Das Filtrat von diesem Chlorsilber enthielt nur eine Spur von Kupfer, deren Menge, einer colorimetrischen Bestimmung zufolge, nur einige Zehntel Miligramm betrug.

Das Silber war absolut frei von Kupfer, was ich im Gegensatz zu der von Pettersson und Ekmann[1] gemachten Bemerkung ausdrücklich hervorhebe. Es wurde mit Borax und Salpeter geschmolzen, in eine Kaolinform gegossen und mit Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen, wobei es aber selbst nicht zum Schmelzen kam. Nach dem Auswaschen mit Salzsäure, Ammoniak und Wasser hob ich etwa 150 *g* in Stangenform auf. Der Rest wurde in einem Kalktiegel umgeschmolzen und in Wasser gegossen.

[1] Pettersson und Ekmann, l. c. S. 15. Separatabdruck, S. 6.

Ein Theil des Silbers wurde in einem ganz aus Kalk hergestellten Apparat destillirt, doch konnte auf diese Weise — in Ermanglung eines Platingebläses — nur ein kleiner Theil destillirtes Silber gewonnen werden. Das, wie beschrieben, bereitete Silber besass eine blendend weisse Farbe und sein Titre beträgt — nach Stas — 99·997. Ich bezeichne es als „Silber *B*".

Über die Occlusion des Sauerstoffs im Silber von Stas.

Dumas[1] fand bekanntlich, dass das für rein gehaltene Silber beim Erhitzen im Vacuum Sauerstoff abgibt, und zwar soll ein Kilogramm Silber, je nach seiner Bereitungsweise 57 bis 174 cm^3 occludirten Sauerstoff enthalten, wodurch dessen Titre von 100 zu 99·992 bis 99·975 herabgemindert werden würde.

Dieser Umstand ist theoretisch von grosser Wichtigkeit, denn das Silber bildet eigentlich die Basis der Atomgewichtsbestimmungen von Stas und demnach noch von vielen anderen. War aber das von Stas benutzte Silber nicht rein, so würde sein Atomgewicht nicht 107·938, sondern nur 107·929 oder sogar nur 107·911, also um 0·027 weniger betragen.

In derselben Weise würden alle übrigen von Stas bestimmten Atomgewichte beeinflusst werden, und in der That versuchten Mallet[2] und Clarke[3] die Stas'schen Zahlen unter Berücksichtigung dieser „Correction Dumas" umzurechnen. Mit Recht bemerkt aber Sebelien:[4] „Eine Correction der Stas'schen Zahlen einführen zu wollen, hiesse nur das classische Werk desselben verderben, ohne Garantie dafür erhalten zu haben, der Wahrheit näher gekommen zu sein."

Mallet (l. c.) bereitete sein reines Silber nach einem von Stas etwas abweichenden Verfahren und erhielt beim Erhitzen im Sprengelvacuum auf 1000 *g* Silber 34·63 bis 30·12 cm^3 Gas. Das Gas wurde, wie es scheint, nicht analysirt, wird aber von Mallet stillschweigend für Sauerstoff gehalten.

---

[1] Dumas, Ann. chim. phys. (5) XV. 289—304.
[2] Mallet, l. c. S. 20.
[3] Clarke, l. c. S. 1.
[4] [illegible]en, l. c. S. 1.

Der einzige Chemiker, der das nach Stas bereitete Silber in dieser Beziehung untersuchte, war J. D. van der Plaats.[1] In der citirten Abhandlung findet sich die ganze Geschichte und Literatur dieses Gegenstandes zusammengestellt. V. d. Plaats findet, dass reines Silber beim Erhitzen in der Luft, im Wasserstoff und im Kohlenoxyd sein Gewicht nicht verändert. Auch beim Erhitzen im Sprengelvacuum verlor es nicht merklich an Gewicht und dabei lieferten 10 *g* Silber nur 2 cm^3 Gas, wovon 0·5 cm^3 durch Phosphor absorbirt wurde, so dass v. d. Plaats das Gas für Luft erklärt. Es ist zu bedauern, dass die schöne Untersuchung von v. d. Plaats nur mit einer so geringen Menge wie 10 *g* Silber ausgeführt wurde, denn die obige Menge Gas auf 1000 *g* Silber umgerechnet, ergibt 200 cm^3 Gas, also noch eine grössere Menge als das Maximum von Dumas. Interessant ist die Schlussbemerkung der genannten Abhandlung von v. d. Plaats: „Enkele weken geleden vernam ik echter, hoe Dumas voor zijn dood de overtuiging heeft verkregen, dat door zijne proeven de aanwezigheid van zuurstof in zilver niet bewezen is.“

Um diese wichtige Frage einer endgiltigen Entscheidung näher zu bringen, untersuchte ich das reinste, streng nach Stas bereitete „Silber *B*“ auf sein Verhalten beim Glühen im Vacuum. Ich construirte mir eine den modernsten Anforderungen entsprechende Quecksilberluftpumpe nach Sprengel-Gimingham,[2] welche mit einem System der zum Auffangen von mit Quecksilber mitgerissenen Luftblasen dienenden „Luftfallen (air traps)“ versehen war. Das zu prüfende Silber wurde in eine einerseits zugeschmolzene Röhre aus sehr strengflüssigem Kavalier'schen Glase gebracht und das andere ausgezogene Ende in der unten erwähnten Weise mit der Pumpe verbunden. Die einzelnen Theile des Apparates waren entweder aneinandergeschmolzen, oder, wo es nicht anging, durch mit Quecksilber geschützte Schliffe verbunden. Das ganze System wurde nun so lange evacuirt, bis das an die Pumpe angeschmolzene Probebarometer mit dem daneben befindlichen Normalbarometer auf

[1] Van der Plaats, Maandblad voor Natuurwetenschappen 1886. N. 2. blz. 25—32 (Separatabdruck).

[2] Vergl. Silvanus Thompson, Journal of the Society of Arts 1887. 19—49 (Separatabdruck). Auch bei E. & F. N. Spon. London 1888.

genau gleichem Niveau stand, das Ganze dann 24 Stunden stehen gelassen, und dann noch die nicht unbedeutende Menge der von der Oberflächenverdichtung herrührenden Luft evacuirt. Nun wurde die Röhre mit Silber bis zur dunklen Rothgluth erhitzt und das entweichende Gas in eigens angefertigten und äusserst sorgfältig calibrirten Mikroeudiometern aufgefangen, in denen das Volum bis auf $\pm 0 \cdot 003$ *cm*³ genau abgelesen werden konnte.

Ein vorläufiger Versuch 34 ergab, dass die Gasentwicklung mit steigender Temperatur regelmässig fortschreitet, ohne dass bei dunkler Rothgluth eine verhältnissmässig grössere Menge Gas entwickelt wird. Die Gasentwicklung hört aber vollständig auf, sobald die Temperatur constant wird. Wenn nach zwei Stunden keine Gasblasen mehr entweichen, wurde der Versuch für beendet angesehen. Das Volum des bei Anwendung von 100 *g* Silber gesammelten Gases betrug $2 \cdot 93$ *cm*³ (bei 0° und 760 *mm*), wovon aber nur ein Fünftel durch Kaliumpyrogallol absorbirt wurde. Es war demnach reine Luft, und es zeigte sich auch, dass diese Luftmenge durch die an der Oberfläche des Silbers und der Gefässe condensirte Feuchtigkeit aus dem Apparate verdrängt wurde.

Nach diesen Erfahrungen stellte ich den folgenden entscheidenden Versuch 35 mit möglichster Sorgfalt an.

$153 \cdot 2133$ *g* vorher bis zum beginnenden Schmelzen erhitztes reinstes „Silber *B*“ wurden in eine beiderseits ausgezogene Verbrennungsröhre von 19 *mm* Lumen und $2 \cdot 2$ *mm* Wandstärke gebracht. Zwischen der Röhre und der Pumpe war in der erwähnten Weise eine mit „Schwefelsäurebimstein“ beschickte U-Röhre angebracht. Das von der Pumpe abgewendete Ende der Versuchsröhre war in eine feine Spitze ausgezogen. Nun wurde die Röhre mit dem Silber auf 150° erhitzt, und ein langsamer Strom von durch Schwefelsäure und über festes Kalihydrat geleiteter Luft durchgesogen. Ich liess dann das Silber in demselben Luftstrome erkalten und schmolz das ausgezogene Ende der Röhre zu. Nach vollständigem Evacuiren liess ich den Apparat zum anderen Tage stehen und evacuirte ihn dann noch einmal.

Nun erhitzte ich das Silber allmählig bis zu 450° unter beständigem Evacuiren und sammelte das sich nur spärlich entwickelnde Gas im Eudiometer Nr. 1 auf, bis sich nach längerer

Zeit bei constant bleibender Temperatur keine Gasblasen zeigten. Das Volum des Gases betrug 0·219 cm^3 bei 0° und 760 *mm.*[1] Dann wurde das Eudiometer Nr. 2 vorgelegt und das Silber bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Auch hier trat nur wenig Gas auf. Als keine Gasblasen mehr entwichen und vollkommenes Vacuum wieder hergestellt war, erhöhte ich die Temperatur bis zur deutlichen Rothgluth und erhielt das Silber durch volle sechs Stunden (Dauer des Versuches von Dumas) bei einer Rothgluth, wie sie die schwerschmelzbarste eigens gefertigte Röhre von Kavalier aushalten konnte ohne zusammenzuplatzen.

Das Volum des zwischen 450° und Rothgluth entwickelten Gases betrug 0·844 cm^3, aber ein sechsstündiges Erhitzen war durchaus nicht nöthig.

Es war mir möglich, unter Anwendung der Mikroeudiometer, wovon 1 *mm* der Scala 0·076 cm^3 entsprach, das Gas einer genauen Analyse nach Bunsen zu unterwerfen. Das Sauerstoffgas wurde nach dem von Bunsen benutzten (leider aber nicht beschriebenen) Verfahren mittelst Kaliumpyrogallat absorbirt und das Gas dann durch eine Kalikugel getrocknet. Die Analyse lieferte das folgende Resultat. Die 0·844 cm^3 Gas enthielten 0·586 cm^3 Sauerstoff und 0·298 cm^3 Stickstoff, entsprechend 0·312 cm^3 Luft, so dass der bei Rothgluth aus dem Silber entwickelte Sauerstoff 0·542 cm^3 beträgt.

Versuch 36. Da es sich um ganz minimale Mengen handelte, so führte ich einen Biancoversuch aus, um zu sehen, wie sich das „Sprengelvacuum“ beim Erhitzen von 100° bis zur deutlichen Rothgluth ausdehnt. Der Versuch wurde genau in der beschriebenen Weise mit einer leeren Glasröhre von genau denselben Dimensionen, wie die vorher mit Silber beschickte, angeführt. Auch die Dauer des Versuches und die Temperatur, sowie alle übrigen Bedingungen waren ganz gleich wie beim Versuch 35. Das Volum des hierbei gesammelten Gases betrug 0·249 cm^3.

Versuch 37. Endlich wurde noch die Silber enthaltende und bereits einmal (Versuch 35) im Vacuum erhitzte Röhre mit der Pumpe verbunden, bei 150° wie oben getrocknet und dann evacuirt, indem ich ihre Temperatur bis zur Rothgluth steigerte.

---

[1] Alle folgenden Angaben sind auf 0° und 760 *mm* reducirt.

Ich erhielt dabei 0·215 cm^3 Gas (Luft). Diese Gasmenge ist identisch mit der im Biancoversuch 36 gefundenen von 0·249 cm^3 und mit der im Hauptversuch 35 zwischen gewöhnlicher Temperatur und Rothgluth enthaltenen Gasmenge von 0·219 cm^3, so dass diese nicht in Rechnung zu ziehen ist.

Die bei sechsstündigem Erhitzen von 153·2133 *g* Silber zur Rothgluth im Vacuum erhaltene Gasmenge beträgt also 0·844 cm^3 und besteht aus 0·312 cm^3 Luft und 0·532 cm^3 Sauerstoff.

Das Gewicht dieses Sauerstoffgases beträgt 0·0007609 *g* = = 0·00049956%.

Hieraus ergibt sich, dass mein nach **Stas** bereitetes Silber die folgende Zusammensetzung besitzt:

Silber...........	99·9995
Sauerstoff.........	0·0005
	100·0000

Dasselbe Silber enthält aber nach **Stas**,[1] wenn der Titre des destillirten = 100 gesetzt wird, 99·997% Silber, das am wenigsten reine Silber von **Stas** 99·994%. Diese Abweichungen vom reinsten Silber sind also 6—12mal so gross, als die durch einen Sauerstoffgehalt bedingten. Die letztere sehr unbedeutende Verunreinigung lässt sich aber weder durch Titration, noch durch Ermittelung des Gewichtsverlustes im Vacuum erkennen, da, wie ich mich überzeugte, im Vacuum bei Rothgluth Spuren von Silber in den kälteren Theil der Röhre sublimiren.[2]

Das reine, streng nach Stas bereitete Silber verliert, im Vacuum zur Rothgluth erhitzt, eine ganz unbedeutende Menge von Sauerstoff, welche 6—12 mal kleiner ist, als die unvermeidliche, übrigens sehr geringe Verunreinigung des reinen, nicht destillirten Silbers von Stas.

Da aber **Stas** die geringe 0·003—0·006% betragende Verunreinigung seines Silbers bei seinen fundamentalen Versuchen

---

[1] **Stas-Aronstein**, 48—49.

[2] Das zu dem Versuche benutzte Silber muss übrigens zum weiteren Gebrauche im Knallgasgebläse im Kalktiegel umgeschmolzen werden, da es beim Glühen und Erkalten in einer Quecksilberdampfatmosphäre etwas Quecksilber absorbirt haben kann.

anscheinend nicht in Rechnung gezogen hat, sondern das nach seinen Methoden bereitete Silber für „absolut rein“ erklärte, so sieht man, dass die classischen Arbeiten von Stas, die ewig als ein Muster exacter Forschung dastehen werden, der von Dumas vorgeschlagenen, auf einer Occlusion von Sauerstoff im Silber beruhenden Correction nicht bedürfen, da dessen Menge praktisch Null beträgt.

Bestimmung des Broms im Tellurtetrabromid.

Zur Analyse wurde das wie oben beschriebene sublimirte Tellurtetrabromid auf das genaueste gewogen und in der zwei- bis vierfachen Menge einer Lösung von 1 Theil Weinsäure in 1 Theil Wasser gelöst. Nun wurde auf Grundlage des Versuches 33 die zur Fällung des im Bromid enthaltenen Broms nöthige Menge Silber auf das genaueste eingewogen und in der fünffachen Menge destillirter, absolut chlorfreier Salpetersäure von 1·24 specifischen Gewicht entweder in dem Figur 1 abgebildeten Apparate, oder auch in dem zur Fällung bestimmten Gefässe unter Vermeidung jedes Verlustes gelöst.

Die Fällung wurde in Gefässen vorgenommen, die je nach der Menge des eingewogenen Bromids entweder 200 cm^3 oder 500 cm^3 fassten. Die kleineren Gefässe waren Gay-Lussac'sche Schüttelgläser, die grösseren waren ebenso weit, aber von doppelter Länge. Die tadellos polirt eingeschliffenen Stöpsel laufen am unteren Ende in einen spitzen Konus aus, wodurch beim Schütteln eine viel schnellere Vertheilung der Flocken von Bromsilber und Klärung der Flüssigkeit erreicht wird, und dieselbe tropft auch beim Öffnen des Gefässes leichter ab.[1]

In dem Schüttelglase wurde nun die Bromidlösung mit der Silberlösung gemischt und die Gefässe mit — über alkalisches Permanganat destillirtem — Wasser nachgespült, so dass das Schüttelgefäss etwa zur Hälfte gefüllt war. Diese Operation geschah selbstverständlich bei völligem Lichtabschluss. Das in eine doppelte Lage von schwarzem Tuch eingehüllte Gefäss

[1] Diese, sowie andere bei der vorliegenden Arbeit erforderlichen Glasgefässe wurden nach meinen Angaben in der k. k. priv. Glashütte Sázava von Herrn Kavalier mit grosser Bereitwilligkeit angefertigt.

brachte ich in ein aus Carton gefertigtes Kistchen, das an einem Schüttelapparat befestigt war.

Der Schüttelapparat, der im Princip in Fig. 6 abgebildet ist, wurde durch einen kleinen Wassermotor *a* (von Moeller & Blum) in Betrieb gesetzt. An der Welle des Schwungrades *b* war eine Kurbel mit verstellbarem Stift *c* befestigt. Von der Kurbel ging ein Riemen *d* zu dem Kistchen *e* mit dem Schüttelgefäss *f* und das Kistchen hing an einem oben befestigten, sehr elastischen Kautschukrohrschlauch *g*. Die Elasticität und Spannung desselben wurde durch den erwähnten Riemen regulirt. In diesem Apparate wurde die erwähnte Probe mehrere Stunden lang geschüttelt, denn, obwohl die Lösung schon nach fünf Minuten klar wird, so geht doch das flockige Bromsilber erst nach längerem Schütteln in das körnige (grénu) über, wobei aber erst die ursprünglich mitgerissenen Verunreinigungen, hier speciell das Tellur, wieder ganz in Lösung gehen.

Nachdem sich nur das Bromsilber abgesetzt hatte, wurde die Lösung auf die geringe Menge des darin vorhandenen überschüssigen Silbers oder Broms probirt.

Die Silberlösung wurde durch Auflösen von 1 *g* Silber in Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser auf 1 *l* dargestellt.

Die Bromidlösung wurde durch Auflösen von 1·10340 *g* reinen Bromkaliums zu 1 *l* dargestellt.

Das reine Bromkalium bereitete ich wie folgt: Reinstes medicinales Bromkalium wurde durch Eindampfen mit reinem „Brom *A*“ von der letzten Spur Jod befreit und fractionirt durch Wasser erschöpft. Die eingedampfte Lösung wurde nach dem von Krüss[1] angegebenen Verfahren in derselben Weise noch mehrere Male behandelt. Das letzte Product wurde noch aus Wasser umkrystallisirt. Vor dem Einwägen wurde das getrocknete Bromid im doppelten Platintiegel zur dunklen Rothgluth erhitzt.

Die Silber- und Bromkaliumlösungen wurden in nur einige cm^3 fassende graduirte Pipetten gefüllt, die unten in eine offene Spitze ausliefen, und in die von oben durch einen Quetschhahn Luft hineingelassen werden konnte. Die Pipetten waren sorg-

[1] Krüss, Lieb. Ann. 238. 241—275.

fältig graduirt und calibrirt und sie gestatteten noch 0·01 cm^3 genau abzulesen.

Die Titration geschah in einem vollkommen verfinsterten Raume. Die Oberfläche der Flüssigkeit wurde nur auf kurze Zeit mit dem von Stas[1] beschriebenen Apparate durch gelbes Licht beleuchtet. Da die über dem Bromsilber befindliche Lösung nur ganz geringe Mengen von Silber oder Brom enthielt, so wurde der Grenzzustand nach ziemlich kurzer Zeit erreicht. Die Reaction wurde als beendet angenommen, wenn durch die Silber- oder Bromidlösung nach 15 Minuten langem Stehen keine Trübung der Flüssigkeit entstand. Es gelingt, nach längerer Übung, die durch einen Tropfen der Probeflüssigkeit, entsprechend 0·00005 *g* Silber oder 0·00004 *g* Brom hervorgebrachte Fällung zu constatiren. Ich würde nicht anempfehlen, eine nur etwas grössere Menge Brom oder Silber in Lösung zu lassen, und dann durch Titration zu bestimmen, wie dies oft geschieht, weil, wie ich mich wiederholt überzeugte, nach etwas längerem Verweilen selbst in zerstreutem gelben Lichte etwas Bromsilber zersetzt wird, wonach dann die durch Silber genau ausgefällte Lösung durch neuen Zusatz von Silberlösung wieder gefällt wird, d. h. die Neutralitätsgrenze auf die Silberseite verschoben wird. Dies ist übrigens auch die einzige mögliche Fehlerquelle dieser an mathematische Genauigkeit grenzenden Bestimmungsmethode. Im rothem Licht, überhaupt in Licht von mehr als 550 Wellenlänge, lässt sich die Endreaction nicht beobachten.

Auf die beschriebene Weise wurden die folgenden Resultate erhalten:

Versuch Nr.	Tellurtetrabromid *g*	Silber *g*	Brom %	Atomgewicht des Te
38	2·14365	2·06844	71·483	127·60
39	1·76744	1·70531	71·478	127·63
40	1·47655	1·42477	71·484	127·59
41	1·23354	1·19019	71·479	127·63
		Mittel:	71·481	127·61

Das aus diesen mit peinlicher Sorgfalt ausgeführten Versuchen sich ergebende Atomgewicht des Te[illegible]

[1] Stas-Aronstein, S. 45—46.

e = 127·61 und ist um 0·75 grösser als das Atomgewicht es Jods, J = 126·86.

Von rein experimentellem Standpunkte aus könnte man die rbeit auch als abgeschlossen ansehen. Nicht so aber vom Standinkte der chemischen Philosophie,[1] da das so gefundene Atomwicht des Tellurs eine auffallende Ausnahme vom periodischen esetz bildet. Denn im Gegensatz zu diesem Gesetze wäre das llur das erste Element, dessen Eigenschaften eine periodische inction des Atomgewichtes nicht sind.

Diese Anomalie könnte aber auch nur scheinbar sein und für gibt es folgende mögliche Erklärungsweisen:

a) Die Bestimmung des Atomgewichtes könnte hlerhaft sein. Aus der vollständigen Übereinstimmung des f gravimetrischem (Versuch 33) und auf volumetrischem Wege ersuch 38—41) ermittelten Atomgewichtes 127 61 lässt sich rchaus nicht annehmen, dass die benutzte, äusserst genaue ethode einen Fehler von drei bis vier Einheiten im Atomwicht bedingen könnte, da ein solcher Fehler 200mal grösser äre, als die grösste Abweichung vom Mittelwerth (=±0·02).

b) Das Bromid könnte ein Oxybromid enthalten. ies war ebenfalls sehr unwahrscheinlich, da das Bromid ohne ückstand sublimirte und sich leicht und vollständig in Weinure löste, während das Oxybromid dabei einen Rückstand von lluriger Säure hinterlässt. Um aber die Abwesenheit des Oxyromids und des Sauerstoffs direct nachzuweisen, führte ich eine ollständige Analyse des Tellurtetrabromids aus.

Versuch 42. 4·4392 *g* im Vacuum sublimirtes Tetrabromid urden in Salzsäure gelöst und durch schwefelige Säure gefällt. as Filtrat sammt Waschwasser wurde eingedampft und die zte Spur Tellur ebenfalls durch schwefelige Säure ausgefällt. s durch verkehrte Filtration gesammelte Tellur wurde im hlensäurestrome getrocknet. Sein Gewicht betrug 1·2764 *g* = 28·75%.

Bei der näheren Untersuchung dieses Tellurs fand sich, dass aus der Lösung etwas Brom — wahrscheinlich als Dibromid

[1] Welche unter dem weniger tadellosen Namen „Conjecturen“ oder peculation“ gangbar ist.

— mitgerissen hatte. Dieser Umstand sollte bei dem folgenden Versuch in Rechnung gezogen werden.

Versuch 43. $3 \cdot 6247\,g$ Tellurtetrabromid wurden wie oben mit schwefeliger Säure gefällt, das Tellur aber im Wasserstoffstrome getrocknet und schliesslich bis 200° erhitzt. Es entweichen hierbei sauere, Silbernitrat trübende Dämpfe, aber das in ganz geringem Grade sich verflüchtigende Tellur condensirte sich vollständig in dem kälteren Theile des Apparates. Das Gewicht des Tellurs betrug $1 \cdot 0350\,g = 28 \cdot 55\%$.

Aus diesem, mit keinen Fehlern behafteten Versuche, combinirt mit den Versuchen 38 bis 41, ergibt sich die Zusammensetzung des Tellurtetrabromids wie folgt:

Tellur.............	28·55
Brom	71·48
Summe..	100·03

Daraus folgt, dass das Tellurtetrabromid keinen Sauerstoff und demnach kein Oxybromid beigemengt enthält.

c) Die dritte Annahme ist folgende:

Das Tellur ist kein einheitlicher Körper, sondern enthält fremde Elemente beigemengt, die ein höheres Äquivalent besitzen als das Bromäquivalent des Tellurs. Das letztere beträgt $127 \cdot 6 : 4 = 31 \cdot 9$, sollte aber nur etwa 31 betragen. Es könnten dies zum Theile bekannte Elemente sein, wie Selen (Äquivalent aus dem $SeBr_2 = 39 \cdot 5$), Antimon (Äquivalent $= 40$), Wismuth (Äquivalent $= 69 \cdot 5$), zum Theil aber noch unbekannte Elemente derselben natürlichen Gruppe, wie z. B. das Mendelejeff'sche Ekatellur mit dem Atomgewicht 166 oder Dwitellur mit dem Atomgewicht 214. Ihre Eigenschaften würden sich ergeben aus der Stellung dieser Elemente im natürlichen System.

Bevor ich mich zu der Annahme entschliessen konnte, dass das Tellur eine auffallende Ausnahme von dem periodischen Gesetz bildet, welche das letztere zum grossen Theil illusorisch machen würde, nahm ich mir vor, die zusammengesetzte Natur des Tellurs eingehend zu prüfen. Denn, ist das periodische Gesetz richtig, so lässt sich auf dem Wege der Deduction, wie ich schon

vor acht Jahren gezeigt habe,[1] schliessen, dass dem Tellur irgend ein Körper beigemengt ist, der sein Atomgewicht scheinbar höher erscheinen lässt.

Versuche zur Zerlegung des Tellurs.

Erste Methode.

Das Tellurtetrabromid wurde im Vacuum fractionirt sublimirt. Der flüchtigere Antheil gab das Atomgewicht Te = 127·60 bis 127·63 (siehe Versuche 38 und 39), der weniger flüchtige Antheil gab Te = 127·59—127·63 (Versuche 40 und 41).

Zweite Methode.

Ein Kilogramm Rohtellur wurde mit Königswasser oxydirt und die mit Salzsäure mehrmals eingedampfte Lösung mit Schwefeldioxyd gefällt. Das Gewicht des erhaltenen reineren Tellurs betrug 528 *g*. Dasselbe wurde im Wasserstoffstrome mit Cyankali geschmolzen, die zerschlagene Schmelze mit luftfreiem Wasser ausgelaugt und nach erfolgter Lösung liess man den unlöslichen Rückstand absitzen. Dann wurde die weinrothe wässerige Lösung decantirt. Der unlösliche Rückstand wurde filtrirt und schnell mit Wasser gewaschen. Ich bezeichne denselben als Fraction I. Die weinrothe Lösung des Kaliumtellurids wurde in einer halbgefüllten Flasche mit oft erneuerter Luft geschüttelt. Das so ausgeschiedene Tellur stellt Fraction II vor. Das Filtrat wurde durch einen Luftstrom beinahe vollständig gefällt: Fraction III. Aus dem nur schwach gefärbten Filtrat wurde durch überschüssige Luft der Rest des Tellurs gefällt: Fraction IV.

---

[1] Brauner, Sitzungsber. d. kais. Akademie der Wiss. LXXXIV. 1221. Ebenso wie es mir vor Jahren auf dem Wege reiner Deduction gelungen ist, zu zeigen, dass das Atomgewicht des Berylliums nicht, wie die Herren Nilson und Pettersson annahmen, $Be''' = 13·6$ ist, sondern $Be'' = 9·1$. Aber die genannten Herren sind nicht nur anfangs über meine Argumente mit Stillschweigen hinweggegangen, sondern merkwürdigerweise auch dann, nachdem sie selbst die volle Richtigkeit meiner Ansicht experimentell bewiesen haben. Ebenso verhielten sie sich meiner ausführlichen Argumentation gegenüber (l. c.), in der ich die Existenz der Moleküle $AlCl_3$, $FeCl_3$ vorhersagte.

Das nun tellurfreie Filtrat enthielt alles Kupfer als Kaliumkupfercyanür und lieferte nach theilweiser Sättigung mit Salzsäure unter Einwirkung von Luft eine geringe Menge eines schwarzen Pulvers, dessen Natur zu ergründen mir nicht gelungen war. Selen war darin nicht enthalten.

Das Gewicht der einzelnen Fractionen war wie folgt vertheilt.

Fraction I = 25 *g*
„ II = 56 *g*
„ III = 382 *g*
„ IV = 11 *g*
Summe.. 474 *g* = 47·4%.

Die fehlenden 54 *g* gingen der Hauptsache nach als Kupfer in die letzte Mutterlauge über.

Aus den einzelnen Fractionen wurde reines Tellur durch Sublimation (Destillation) im Wasserstoffstrome dargestellt. Dabei hinterliess Fraction I einen Rückstand, der aus einem Gemisch von Telluriden verschiedener Schwermetalle bestand, ein Umstand, der mit Rücksicht auf die wenig studirten Reactionen der Elemente dieser Gruppe seine eingehende Untersuchung bisher sehr erschwerte.

Das aus den verschiedenen Fractionen dargestellte reine Tellur wurde in der oben beschriebenen Weise in das Tetrabromid übergeführt. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Versuch Nr.	$TeBr_4$ *g*	Ag_4 *g*	Brom %	Atomgewicht des Te
Fraction I.				
42	3·07912	2·97064	71·472	127·67
43	5·47446	5·28157	71·472	127·67
Fraction II.				
44	3·30927	3·19313	71·482	127·60
Fraction V.				
45	7·26981	7·01414	71·477	127·64
46	3·52077	3·39667	71·471	127·67.

Die Übereinstimmung der einzelnen Resultate ist so auffallend, dass sie bei der absolut homogenen Natur des Tellurs

nicht grösser sein könnte; denn die grösste Abweichung vom Mittel fällt innerhalb der übrigens sehr geringen Versuchsfehler.[1] Wollte man diese Zahlen auf das Vacuum reduciren, so müsste man das specifische Gewicht des Tellurtetrabromids kennen.

Versuch 47. Ich bestimmte das specifische Gewicht in durch Natrium vollkommen entwässertem und darüber rectificirtem Benzol. Dasselbe besass bei 15° C. (Wasser von 4° = 1) das specifische Gewicht = 0·88456. Das Gewicht im Vacuum betrug:

Tellurtetrabromid...... 3·40584 *g*
Verdrängtes Benzol.... 0·69904 *g*

Das specifische Gewicht des Tellurtetrabromids beträgt 4·310 im Vacuum bei 15° C. (Wasser von 4° = 1).

Beim Wägen in der Luft verliert

1 *g* Tellurtetrabromid... 0·274 *mg*
1 *g* Silber............ 0·112 *mg*

Man erhält das Atomgewicht des Tellurs im Vacuum, wenn man der in der Luft gefundenen Zahl 0·07 hinzuaddirt.

Dritte Methode.

Ich nahm mein reinstes im Wasserstoffstrome destillirtes Tellur und verwandelte es in der sub *G* beschriebenen Weise in das Tellurdioxyd. Die fein pulverisirte Masse wurde mit destillirter Salzsäure gekocht. Dabei geht das Tellurdioxyd leicht in Lösung, unter Zurücklassen einer geringen Menge eines unlöslichen weissen Pulvers. Das letztere geht beim Kochen mit viel überschüssiger Salzsäure in Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten oder theilweisen Verdampfen der Säure wieder ab. Die von diesem Pulver — das wegen seiner geringen Menge keine eingehende Prüfung gestattete — getrennte Lösung wurde mit Wasser so weit verdünnt, als dies möglich war, ohne dass sich unlösliches Oxychlorid bildete, und ein aliquoter Theil wurde mit titrirtem Ammoniak gefällt. Aus der verbrauchten Menge wurde die zur vollständigen Fällung der Hauptmasse der Lösung nöthige Menge

[1] Ein Fehler von ±0·1 *mg* Silber verändert bei 1 *g* Substanz das Atomgewicht des Tellurs um ±0·05, bei 5 *g* Substanz um ±0·01.

lesselben Ammoniaks berechnet und die Tellurlösung damit 'ractionirt gefällt. Das gefällte Tellurigsäurehydrat wurde filtrirt ınd mit wenig Wasser ausgewaschen. Es war auffallend zu beobıchten, dass, um das gleiche Volum von telluriger Säure zu 'ällen, ganz ungleiche Mengen von Ammoniak nöthig waren:

Fraction	1	erforderte	30	cm^3
„	2	„	30	„
„	3	„	30	„
„	4	„	50	„
„	5	„	50	„
„	6	„	150	„
„	7	„	150	„
„	8	„	60	„

Durch weiteren Zusatz von Ammoniak trat keine Fällung nehr ein.

Fraction 9 wurde nach Ansäuern mit Salzsäure durch ıchwefelige Säure in metallischem Zustande gefällt.

Fraction 10. Nach Verjagen der schwefleigen Säure wurde lie Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Es entstand ein hellothbraunes Sulfid, dessen geringe Menge seine Natur zu ergründen ıicht gestattete.

Fraction 1. Die gefällte tellurige Säure wurde in Salz äure gelöst, die Lösung mit schwefeliger Säure gefällt und da ;ut gewaschene Tellur im Kohlensäurestrome bei 100° getrockne)as Tellur wurde in der oben beschriebenen Weise in das Tetr ıromid übergeführt und dieses nach Stas (combinirt gewicht ınd mass-analytisch) analysirt. [1]

Versuch 48.

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Brom %	Atomgewicht des Te
1·85162	1·77858	71·160	129·63

Versuch 49. Das im Kohlensäurestrom geschmolzene T im Wasserstoffstrome sublimirt und in das Bromid t.

—

ung jeder dieser Bestimmungen erfordert eine

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Brom %	Tellur-Atomgewicht
2·35650	2·27363	71·494	127·63

Fraction 2. Das aus der tellurigen Säure durch schwefelige Säure gefällte Tellur wurde im Vacuum getrocknet und im Wasserstoffstrome nur geschmolzen. Aus dem Tetrabromid wurde das leichter flüchtige Dibromid durch fractionirte Sublimation entfernt, aber das Tetrabromid selbst wurde nicht sublimirt, da es sich hiebei unter Entwickelung von violetten Dämpfen sehr leicht zersetzte. Seine Lösung in Weinsäure war nicht rein gelb, sondern grünlich-braun.

Versuch 50.

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Brom %	Tellur-Atomgewicht
1·46740	1·38428	69·886	137·72

Fraction 4. Das Tellur wurde im Wasserstoffstrome, das Bromid im Vacuum sublimirt.

Versuch 51.

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Brom %	Tellur-Atomgewicht
1·51931	1·46564	71·465	127·71

Fraction 9. Das Tellur bildet glänzende Kugeln von krystallinischer Structur. Sein Pulver ist nicht grauschwarz, sondern braun. Das Bromid ist hellgelb, nach dem Erhitzen im Vacuum dunkel gelbgrünn. Im Vacuum lässt es sich absolut nicht ohne Zersetzung sublimiren. In Weinsäure oder Citronensäure wird es mit grünlichbrauner Farbe gelöst und aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit etwas freies Tellur ab.

Versuch 52.

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Brom %	Tellur-Atomgewicht
1·48180	1·42573	71·279	128·88

Versuch 53. Das Bromid wurde nun im Vacuum so lange sublimirt, bis es ein unzersetzt sublimirendes Product lieferte.

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Brom %	Tellur-Atomgewicht
1·43985	1·38942	71·488	127·57

Die erhaltenen Resultate führen zu dem folgenden merkwürdigen Schlusse.

Sublimirt man das auf welch immer für eine Weise dargestellte Tellur im Wasserstoffstrome, so erhält man durch Analyse des sublimirten Bromids stets das im Mittel 127·64 betragende Atomgewicht. Denn die Summe der in den Versuchen 38—46, 49, 51 und 53 eingewogenen Tetrabromidquantitäten und der entsprechenden Silbermengen ergibt das folgende Resultat:

$TeBr_4$ g	Ag_4 g	Tellur Atomgewicht
34·59027	33·57355	127·64

Versuch 51, Max. . . . . . . 127·71
Versuch 53, Min. . . . . . . 127·57
Differenz . . 0·14

Grösste Abweichung vom Mittel. . . . ±0·07
Wahrscheinlicher Fehler[1] . . . . ±0·008

Wird aber das Tellur nur im Strome eines indifferenten Gases geschmolzen und das Bromid nicht sublimirt, so erhält man (bei der Fractionirung des Tellurs) höhere Zahlen. So folgen aus den Versuchen 48, 50 und 52 die Zahlen

$$Te = 129{\cdot}63,\ 137{\cdot}72 \text{ und } 128{\cdot}88.$$

Die Differenzen sind zu gross, um blossen Versuchsfehlern zugeschrieben zu werden, denn die Differenz zwischen 137·72 und 127·64 = 10·18 ist 144mal grösser als die grösste Abweichung vom Mittel und 1272mal grösser als der wahrscheinliche Fehler. Aber selbst bei der kleinsten Zahl 128·88 beträgt die Differenz 17, respective 155mal so viel, als die grösste Differenz, respective der wahrscheinliche Fehler des Endresultats.

[1] Berechnet nach der Formel $\pm 0{\cdot}6745\sqrt{\frac{S}{n(n-1)}}$ wobei S = Summe der Fehlerquadrate, n = Zahl der Versuche.

Es folgt also daraus mit grösster Wahrscheinlichkeit, dass bei der Sublimation des Tellurs im Wasserstoffstrome ein Bestandtheil des Tellurs zum Theil verloren geht, dessen Gegenwart in den letzten drei Fällen das Atomgewicht erhöht.

Merkwürdig bleibt aber die Thatsache, die ohne die Existenz des periodischen Systems absolut nichts Auffälliges haben würde, dass in den meisten Fällen das „Verbindungsgewicht" des Tellurs constant ist, so dass diejenige Menge Materie, die als „Tellur" bei den Reactionen auftritt, 127·6 beträgt, wenn Sauerstoff = 16 ist.

Das Tellur ist ein wahres ‚Gadolinium"[1] der Schwefelwasserstoffgruppe!

Bevor ich die vorhergehenden, nach einer einzigen brauchbaren, aber durch *G*, Versuch 27, bestätigten Methode gewonnenen Resultate zu deuten im Stande war, versuchte ich das Atomgewicht des Tellurs nach einer anderen genauen Methode zu bestimmen. Es sollte das Tellurbromid $TeBr_2$ analysirt werden. Sind beide Methoden fehlerfrei und das Material homogen, so muss die mit 100 Theilen Tellur verbundene Menge Brom im Dibromid zu der mit 100 Theilen Tellur im Tetrabromid verbundenen Menge sich genau wie 2 : 4 oder 1 : 2 verhalten.

I. Analyse des Tellurdibromids.

Das Dibromid entsteht aus dem Tetrabromid nach der Gleichung: $TeBr_4 + Te = TeBr_2$. Das Dibromid bereitete ich, indem ich eine gewogene Menge reines Tetrabromid mit etwas mehr als der theoretisch nöthigen Menge Tellurpulver im Kohlensäurestrome zusamenschmolz und dann im Vacuum sublimirte. Es bildet eine dunkel schwargrüne krystallinische Masse von gelblicholivengrünem Pulver und bei vorsichtiger Sublimation schöne matt-

[1] „Gadolinium"-Oxyd nannte bekanntlich Nordenskiöld (Compt. rend. 103.795) das angeblich ein constantes Moleculargewicht besitzende, in verschiedenen Mineralien vorkommende Gemisch der Oxyde von Yttrium, Erbium und Ytterbium. Rammelsberg (Berl. Akad. Ber. 30. 549) zeigte jedoch später, dass diese Annahme mit dem Resultat seiner Analysen in Widerspruch steht.

glänzende Nadeln. Es schmilzt bei circa 210° und siedet im Vacuum bei etwa 280°, sublimirt aber schon bei 200°. Sein Dampf ist schön dunkelviolett. Es ist ungemein hygroskopisch, so dass jedes Stäubchen an der Luft schnell in schwarzes festes Tellur, welches von einem gelben Tröpfchen der wässerigen Tetrabromidlösung umgeben ist, verwandelt wird. In concentrirter Weinsäurelösung löst sich das Tellurdibromid zum Theil als solches mit grünlichbrauner Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Tellur als feines Pulver abgeschieden und die Lösung wird gelb oder orange von gelöstem Tetrabromid.

$$2\,TeBr_2 = Te + TeBr_4.$$

Durch überschüssiges Wasser wird die Lösung entfärbt unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und Tellurtartrat. In der filtrirten Lösung wurde das Brom unter Benützung der verkehrten Filtration als Bromsilber gewichtsanalytisch bestimmt. Die Operation wurde stets im verfinsterten Raume bei gelbem Licht vorgenommen.

Versuch 54. Das Dibromid wurde in dem oben beschriebenen aus Asbestpappe gefertigten Trockenschranke in einer beiderseits offenen Glasröhre im Kohlensäurestrome bei 210° sublimirt. Das überschüssige im Dibromid gelöste Tellur hinterbleibt nach Wegsublimiren des Dibromids in Gruppen von prachtvoll silberglänzenden Krystallnadeln.

0·5526 *g* Dibromid lieferten 0·7160 *g* Bromsilber. Daraus Brom = 55·14%.

Versuch 55. Im Vacuum sublimirte Krystalle des Dibromids. 0·8322 *g* lieferten 1·0726 *g* Bromsilber, = 54·85% Brom.

Versuch 56. 2·3741 *g* im Kohlensäurestrome sublimirtes Dibromid lieferten 3·1693 *g* Bromsilber, = 55·02% Brom.

Versuch 57. 1·00872 *g* im Kohlensäurestrome sublimirtes [illegible] von anderer Darstellung lieferten 1·29556 *g* Brom[illegible]r = 54·658% Brom.

In allen Versuchen wurde das ausgeschiedene Tellur nach [illegible] der ersten weinsauren Lösung mit Hilfe des in Fig. 4 [illegible] Apparates, unter frischer Weinsäurelösung auf das [illegible], weil sonst geringe Mengen Bromid, durch Ein-

hüllen in das Tellur, der Lösung entgehen könnten, wie folgender Versuch zeigt.

Versuch 58. 1·3856 $TeBr_2$, bloss mit Weinsäure extrahirt, aber nicht zerrieben, lieferten 1·6730 AgBr, = 51·38% Brom.

Es wurde desshalb in allen obigen Versuchen das gut ausgewaschene Tellur noch in dem Fig. 1 abgebildeten Apparat in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von Weinsäure mit Silbernitrat versetzt. Es bildete sich dabei ein geringer flockiger, grauviolett gefärbter Niederschlag, der aber kein Bromsilber enthielt, aber auch nicht dem Tellurbrechweinstein entsprach.

Der Bromgehalt des Tellurdibromids, wie er sich aus den obigen mit grosser Vorsicht ausgeführten Analysen ergibt: Br = 55·14, 54·85, 55·02 und 54·66%, bleibt hinter der auf Grund des Atomgewichtes Te=127·64 berechneten Zahl Br=56·62% bedeutend zurück. Das aus der höchsten Procentzahl 55·14 berechnete Atomgewicht beträgt Te = 130, das aus der kleinsten Te = 133.

Aus den Analysen des Tellurtetrabromids und des Tellurdibromids, sowie den dabei gemachten Beobachtungen folgt:

Das „Tellur" ist kein einfacher Körper.

Für die zusammengesetzte Natur des Tellurs spricht ferner der folgende Umstand. Fällt man eine salzsaure Lösung von Tellurdioxyd successive mit Schwefelwasserstoffwasser, so entsteht ein brauner flockiger Niederschlag, der gewöhnlich für das Tellurdisulfid gehalten wird. Gleichzeitig wird die überstehende Flüssigkeit gelbbraun opalisirend oder besser fluorescirend von der Gegenwart einer colloidalen Modification des Disulfids. Der braune Niederschlag nimmt zu, so lange der Schwefelwasserstoff nicht im Überschusse vorhanden ist. Wird dies aber der Fall, so wird der braune flockige Niederschlag sofort schwarz und dicht (krystallinisch) und besteht nun aus einem Gemisch von Tellur und Schwefel.

Wenn man diesen Niederschlag lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, dann mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff wiederholt auswäscht, so bleiben, trotz tagelanger Digestion

mit Schwefelkohlenstoff, einige Procent Schwefel hartnäckig zurück, wie besondere im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche gezeigt haben.[1] Dies ist höchst wahrscheinlich der Gegenwart von unter diesen Umständen beständige Sulfide bildenden Beimischungen zuzuschreiben.

Ich bemerke ferner, dass aus dem Verlaufe der Fractionirung mit Ammoniak folgt, dass dem Tellur mindestens zwei Körper beigemengt sind, da sich sonst an einem Ende der Reihe kleinere Zahlen hätten ergeben müssen.

Sind die in den Versuchen 1—19 von mir durch Synthese des Tellurdioxyds und des Tellursulfats erhaltenen, Te = 125—126 ergebenden Zahlen etwa für unrichtig zu erklären?

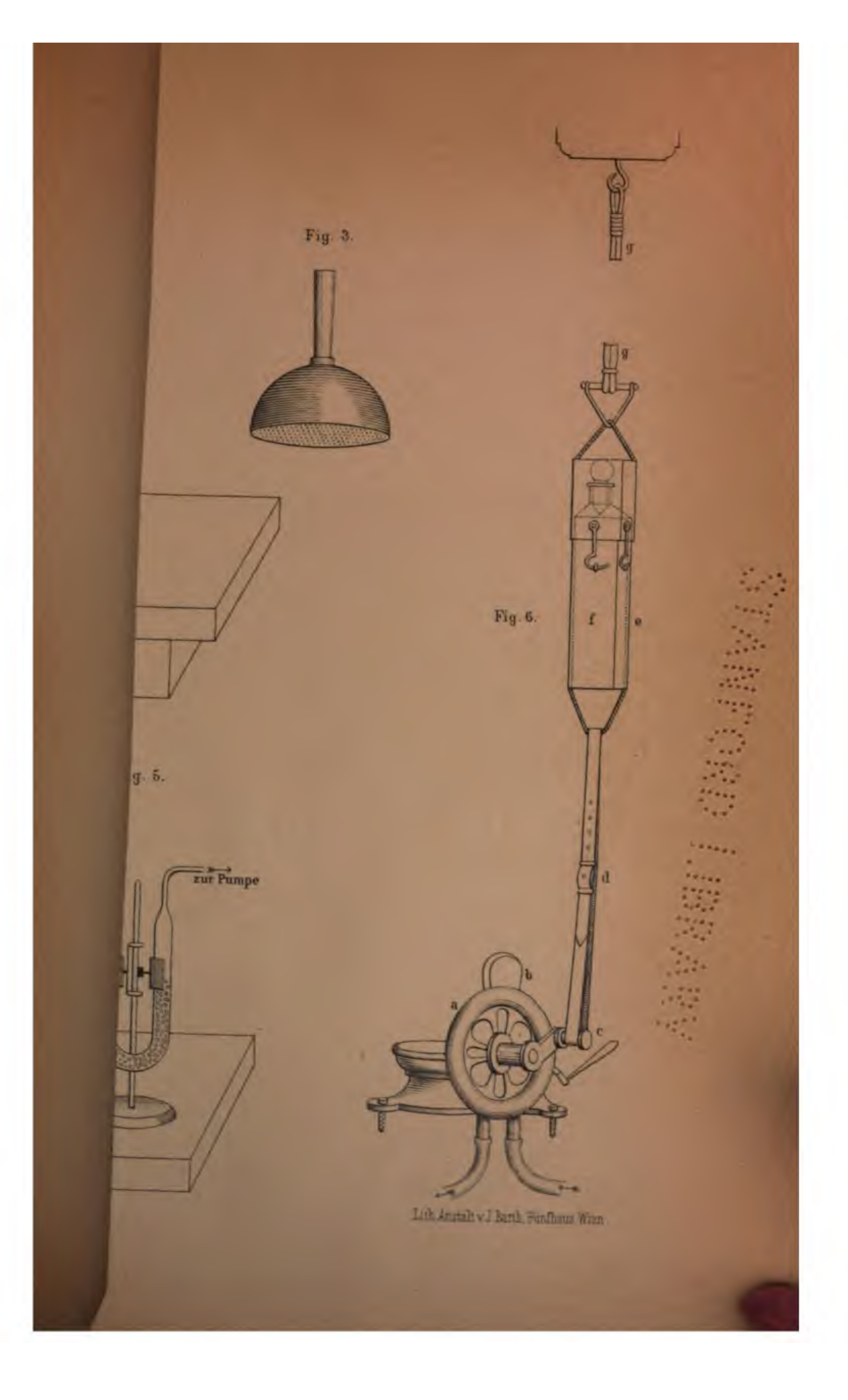
Ich muss dies auf das Entschiedenste verneinen!

Im Gegentheil betrachte ich diese Versuche als eine weitere Bestätigung der Ansicht, dass das von mir verwendete reinste „Tellur" ein zusammengesetzter Körper ist. Denn ein Gemisch mehrerer Elemente wird voraussichtlich dem Sauerstoff gegenüber ein ganz anderes Affinitätsverhältniss besitzen, als gegenüber dem Brom, und in der That ist die Beständigkeit der aus den verschiedenen Fractionen dargestellten Bromide verschieden.

Die nächste Aufgabe besteht in Folgendem: Die Natur der fremden Bestandtheile des Tellurs zu ergründen, und das reine davon freie wahre Tellur zu bereiten, um zu sehen, ob sein Atomgewicht geringer ist als das des Jods, also etwa 124 beträgt.

Ich bitte meine Herren Fachgenossen, mir dieses schwierige und zeitraubende Thema, dass ich nach sechs Jahren endlich zu bewältigen beginne, noch auf einige Zeit zur freien Bearbeitung zu überlassen, und bemerke noch, dass sich ein Theil der von mir erhaltenen weiteren Resultate bereits in den Händen der kaiserlichen Akademie befindet.

[1] Vergl. auch Becker, Lieb. Ann. 180. 257.



Lith. Anstalt v. J. Barth, Fünfhaus Wien.



Über die Zusammensetzung der festen Fette des Thier- und Pflanzenreiches

von

Rudolf Benedikt und **Karl Hazura**.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Mai 1889.)

Im Anschlusse an eine Untersuchung des Destillatstearins, welche der Eine von uns im vergangenen Jahre ausgeführt hat, haben wir uns auch mit dem Elaïn des Handels näher beschäftigt und vornehmlich nach einer Methode gesucht, welche den Nachweis zu erbringen gestattet, ob ein gegebenes Elaïn aus einem animalischen oder vegetabilischen Fette dargestellt sei.

Die Stearinkerzenfabrication, welche das Elaïn, die technische Ölsäure, als Nebenproduct liefert, verarbeitet vornehmlich Rinder- und Hammeltalg und Palmöl. Die durch Kalk- oder Schwefelsäureverseifung in Freiheit gesetzten Gesammtfettsäuren werden einer passenden Reinigung, eventuell durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, unterworfen und sodann warm gepresst, wobei die flüssigen Fettsäuren mit einem grösseren oder geringeren Gehalt an festen Säuren abfliessen. Die letzteren scheiden sich beim Erkalten zum Theil aus und werden durch Abfiltriren gesammelt, das Filtrat kommt unter dem Namen Elaïn in den Handel.

Nachdem nun Hazura, zum Theil im Vereine mit Anderen, bisher kein vegetabilisches Fett auffinden konnte, welches nicht grössere oder geringere Mengen Leinölsäure enthielte, und dies auch kürzlich für Olivenöl nachgewiesen hat, lag es nahe, auch die festen Fette auf einen Gehalt an Linolsäure zu prüfen, und es

hat sich dabei herausgestellt, dass die vegetabilischen Fette Linolsäure enthalten, während in den Fetten der Landsäugethiere neben Ölsäure keine andere flüssige Fettsäure vorkommt.

Wir haben bisher Palmöl, Cacaobutter, Rindertalg und Schweinefett untersucht. Den Rindertalg haben wir aus frischem Rinderfett, das Schweinfett aus sogenantem Schmeer oder Nierenfett im Laboratorium ausgeschmolzen, die beiden Pflanzenfette aus ersten Quellen bezogen und überdies auf ihre Reinheit geprüft.

Aus sämmtlichen Fetten wurden zunächst die flüssigen Fettsäuren dargestellt und dann nach der von Hazura nun schon wiederholt beschriebenen Methode mit Permanganat oxydirt und die Oxydationsproducte genau nach dem von ihm gegebenen Vorschriften von einander getrennt.

Dabei konnten aus 50 *g* flüssiger Palmölsäuren 0·3 *g* einer Säure erhalten werden, welche an ihrer Krystallform, ihren Löslichkeitsverhältnissen und dem Schmelzpunkt unzweifelhaft als ganz reine Sativinsäure erkannt wurde. Daneben hatte sich Dioxystearinsäure und etwas Azelaïnsäure gebildet.

Ein ganz gleiches Resultat erhielten wir bei Cacaobutter, so dass das Vorkommen von Linolsäure in diesen beiden Fetten mit Sicherheit nachgewiesen ist.

Zur Prüfung der beiden thierischen Fette wurden weit grössere Mengen flüssiger Fettsäuren, nämlich je 250 *g* verwendet.

Dieselben wurden wie gewöhnlich mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt, die Oxydationsproducte durch Ansäuern gefällt, gewaschen, getrocknet, zur Entfernung eines etwa nicht oxydirten Theiles mit Äther extrahirt und der Rückstand mit Wasser ausgekocht.

Die Auskochungen gaben beim Erkalten eine nicht unbeträchtliche Trübung, welche sich aber nicht, wie dies bei anderen Fetten der Fall war, rasch zu Flocken ballte und absetzte, sondern sehr lange in der Flüssigkeit suspendirt blieb und sich schwer abfiltriren liess. Wir versetzten desshalb diese ersten Filtrate mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, worauf sie sich rasch klärten und abfiltrirt werden konnten.

Sodann wurden die Fettsäuren noch wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, wobei stets noch geringe

Mengen von Oxysäuren in Lösung gingen, welche sich flockig absetzten und auf einem separaten Filter gesammelt wurden.

Wir haben somit im Ganzen zwei Fractionen extrahirt, von denen jede für sich weiter auf Sativinsäure geprüft wurde. Beide zeigten genau das gleiche Verhalten.

Sie waren in kochendem Wasser ganz unlöslich und schmolzen darin zu Öltröpfchen zusammen, enthielten somit keine Sativinsäure. Aus Alkohol krystallisirt, schmolzen sie bei 120° und zeigten alle Eigenschaften noch nicht ganz reiner Dioxystearinsäure. Eine genauere Untersuchung und vollständige Reinigung der Substanz war unmöglich, weil ihre Menge zu gering war.

Da reine Dioxystearinsäure in kochendem Wasser so gut wie unlöslich ist, war noch die Frage offen, wieso, wenn auch nur geringe Mengen dieser Säure beim Auskochen des Reactionsproductes mit Wasser in Lösung gegangen waren. Die ersten Auskochungen, welche ohne Zusatz von Schwefelsäure gemacht worden waren, enthielten offenbar noch eine kleine Menge Seife, welche bei der Neutralisation des vom Manganhyperoxyd abfliessenden alkalischen Filtrates mit Schwefelsäure von den klumpigen Ausscheidungen eingeschlossen geblieben war.

Dass auch bei den ferneren Auskochungen mit angesäuertem Wasser Dioxystearinsäure in Lösung ging, erklärt sich daraus, dass diese Säure in verdünnter kochender Schwefelsäure merklich löslich ist. Wir haben uns davon überzeugt, dass ganz reine Dioxystearinsäure nach dem Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser Filtrate gibt, aus welchen sich beim Erkalten reichlich lockere weisse Flocken abscheiden.

Der Versuch ist zweimal mit Talg und einmal mit Schweinefett mit der grössten Sorgfalt ausgeführt worden, ohne dass es gelungen wäre, auch nur Spuren von Sativinsäure zu finden, so dass die Abwesenheit von Linolsäure in diesen beiden Fetten mit Sicherheit behauptet werden kann.

Die beim Talg und Palmöl gewonnenen Resultate genügen zur Entscheidung der Frage nach dem Ursprunge einer technischen Ölsäure. Je nachdem eine Probe bei der Oxydation Sativinsäure liefert oder nicht, ist dieselbe aus Palmöl, eventuell aus Palmöl und Talg, oder aus reinem Talg hergestellt.

Auf Grund dieser Versuche wird man unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Hazura's Untersuchungen der flüssigen Pflanzenfette zur Darstellung reiner Ölsäure stets nur animalische Fette, am besten Rindertalg oder Schweinefett verwenden.

Da die Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren durch Extraction mit Äther eine lästige Arbeit ist, wenn der Gehalt der Mischung an den ersteren gross ist, empfiehlt es sich, vom Talgöl oder Schmalzöl auszugehen, Producte, welche durch kaltes Pressen der genannten Fette gewonnen werden. Oder man verseift die Fette, scheidet die Fettsäuren ab, lässt sie erstarren und gewinnt durch Abpressen in dichter Leinwand ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges, sehr ölsäurereiches Säuregemenge, welches nun in die Bleisalze übergeführt wird. An dessen Stelle kann man auch ein aus reinem Talg mittelst Kalkverseifung gewonnenes, sogenanntes Saponificat-Elaïn verwenden, welches man noch in der oben angegebenen Weise auf einen Gehalt an Linolsäure prüfen kann.

Obwohl wir nur eine kleine Zahl von festen Fetten in den Kreis der Untersuchung einbezogen haben, glauben wir es doch als wahrscheinlich hinstellen zu können, dass sich die Pflanzenfette von den Fetten der Landsäugethiere ganz allgemein durch einen Gehalt an Linolsäure unterscheiden, eine Thatsache, welche vielleicht auch die Aufmerksamkeit des Physiologen verdient.

Über die in den Trieben von *Solanum tuberosum* enthaltenen Basen

Von

Richard Firbas.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. Ad. Lieben.

Das Vorkommen des narcotisch, giftig wirkenden Solanins in zahlreichen Solaneen und speciell solchen, welche als Nahrungsmittel die ausgedehnteste Verbreitung gefunden haben, brachte es mit sich, dass man sich vom sanitären, wie vom Standpunkte der Chemie aus der Erforschung dieses Körpers mit besonderem Interesse zuwandte. Desfosses[1] beschäftigte sich als der Erste im Jahre 1820 mit Solanin. Ihm folgten dann Henry,[2] Payen und Chevalier,[3] Pelletier,[4] Baup,[5] Reuling,[6] Wackenroder,[7] Otto,[8] und in neuerer Zeit Gmelin,[9] Zwenger und Kind,[10] sowie Hilger und Martin.[11]

---

[1] Berzelius, Jahresbericht, 1, 1822.

[2] Neues Jahrbuch der Chemie und Physik von Schweigger-Seidel, Bd. 8, Heft I.

[3] Ebendaselbst.

[4] Vorschriften zur Bereitung und Anwendung einiger neuerer Arzneimittel von P. Magendie, übersetzt von Dr. Kunze, 6. Aufl.

[5] Ebendaselbst.

[6] Annalen der Chemie, 7, 2, 1833.

[7] Archiv der Pharmacie, 33, 59.

[8] Journal für praktische Chemie, von Erdmann und Schweigger-Seidel.

[9] Annalen der Chemie, 110, 167.

[10] Ebendaselbst 118, 129 und 123, 341.

[11] Ebendaselbst 195, 317.

Die genannten Autoren beschäftigen sich in ihren Abhandlungen einerseits mit der Darstellung des Solanins, der Beschreibung seiner Eigenschaften und verschiedener qualitativer Reactionen, anderseits mit der Analyse des Solanins und der durch Zerlegung des Solanins mit Salzsäure erhaltenen Spaltproducte. Allgemein wird das Solanin in zwei Formen, als krystallinisch und amorph beschrieben, und zwar heben speciell Reuling, Wackenroder, Otto und Zwenger und Kind diese Thatsachen hervor, ohne an der Identität beider Körper zu zweifeln. Die Ansichten über die chemische Zusammensetzung des Solanins gehen jedoch sehr auseinander. Es weichen nicht bloss die Analysenresultate verschiedener Forscher von einander beträchtlich ab, so dass bis jetzt auch nicht zwei Chemiker für einen der hiehergehörigen Körper dieselbe empirische Formel aufgestellt haben, sondern es zeigen auch die Analysen eines und desselben Forschers oft eine sehr geringe Übereinstimmung. Da weiters auch noch kein Versuch unternommen wurde, welcher die Constitution des Solanins klar gelegt hätte, erschien es als ein dankenswerthes Thema, sich mit dem Studium des Solanins zu beschäftigen, und ich habe mich auf Veranlassung des Herrn Prof. Lieben dieser Aufgabe unterzogen.

Bevor ich in das Detail eingehe, will ich die Resultate der Arbeit in einige kurze Sätze zusammenfassen: Bei der Darstellung des Solanins wurde krystallisirtes und amorphes Product erhalten. Obwohl die beiden in dieselben Spaltungsproducte, nämlich Solanidin und Zucker zerfallen, und diese letzteren sich in beiden Fällen als identisch erwiesen haben, sind krystallisirtes und amorphes Product auf Grund der angestellten Versuche doch als von einander verschieden zu betrachten, während sie bisher für chemisch identisch galten. Für die krystallisirte Verbindung, welche am meisten Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung mit der bisher als „Solanin“ bezeichneten Base zeigte, wurde dieser Name beibehalten. Für das amorphe Product wurde im Folgenden der Name „Solaneïn“ benützt. Die Analysenresultate haben dazu geführt, einerseits für Solaneïn ein empirische Formel aufzustellen, andererseits aber auch für Solanin und Solanidin Formeln zu berechnen, welche von den bisherigen abweichen. Das Solanidin wurde ausser in Form der

freien Base auch als Chlorhydrat und als Sulfat analysirt, wobei eine anormale Zusammensetzung dieser beiden Salze constatirt wurde. Der aus Solanin und Solaneïn abgespaltene Zucker erwies sich in beiden Fällen als identisch, in seinen Eigenschaften jedoch von Dextrose verschieden. Als Versuch zur Aufklärung der Constitution des Solanidins mag die Darstellung des Diacetylsolanidins gelten, durch dessen Analyse nachgewiesen wurde, dass die beiden im Solanidin enthaltenen Sauerstoffe demselben in Form von Hydroxylen angehören.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen will ich daran gehen, den Weg zu beschreiben, welcher bei der Darstellung des Solanins und Solaneïns eingeschlagen wurde.

Darstellung und Analyse des Solanins und Solaneïns.

200 *k* frischer Kartoffeltriebe wurden partienweise zu einem Brei zerstampft, und dieser mit zweiprocentiger Essigsäure durch 12 Stunden digerirt. Nachdem durch Coliren die Flüssigkeit vom Rückstande getrennt, und letzterer bis zur Trockene abgepresst war, wurde die gesammte erhaltene Flüssigkeit auf ungefähr 50° erwärmt und in der Wärme mit Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt. Von dem sich stets rasch absetzenden Niederschlage wurde abfiltrirt und der sodann getrocknete Niederschlag durch Kochen mit 85-procentigem Alkohol am Rückflusskühler extrahirt. Dem heiss abfiltrirten Alkohol wurde noch so viel wässeriges Ammoniak zugesetzt, dass eben eine schwache Trübung sichtbar wurde. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit hatte sich stets eine bedeutende Menge eines Gemenges von Solanin und Solaneïn ausgeschieden. Das auf diese Weise erhaltene Rohproduct betrug 125 *g*.

Die nächste Aufgabe war nun die, Solanin und Solaneïn von einander zu trennen, was denn auch nach langer Mühe durch oftmaliges Umkrystallisiren aus 85-procentigem heissen Alkohol gelang. Schliesslich wurden 27 *g* vollständig reinen, in feinen Nadeln krystallisirten Solanins erhalten und 35 *g* vollständig amorphen Solaneïns, welches auf keine Weise in Solanin übergeführt werden konnte.

Es folgt nun die Analyse dieser beiden Körper:

A. Solanin.

I. 0·1504 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·0105 *g*, hierauf bei 100° C. 0·0007 *g*, im Ganzen 0·0112 *g* = 7·46%.

0·1392 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegtem Bleisuperoxyd 0·3124 *g* CO_2 und 0·1107 *g* H_2O.

II. 0·1742 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·0113 *g*, hierauf bei 100° 0·0008, im Ganzen 0·0121 *g* = 6·93%.

0·1621 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3636 *g* CO_2 und 0·127 *g* H_2O.

III. 0·2618 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·017 *g*, hierauf bei 100° 0·0013 *g*, im Ganzen 0·0183 *g* = 6·98%.

0·2435 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5434 *g* C_2O und 0·1962 *g* H_2O.

IV. 0·8137 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 3·4 *cm*³ HCl vom Titre 0·00868, woraus sich der Stickstoff mit 0·0113 *g* berechnet.

V. 0·8096 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 3·1 *cm*³ HCl vom Titre 0·00868, woraus sich der Stickstoff mit 0·0103 *g* berechnet.

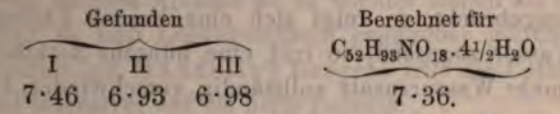
VI. 0·8476 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben, nach Dumas behandelt, bei 16° C. und 763·4 *mm* Barometerstand 11·4 *cm*³ N, woraus sich der Stickstoff mit 0·0132 *g* berechnet.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
C.....	61·2	61·11	60·93	—	—	—
H	8·84	8·90	8·95	—	—	—
N	—	—	—	1·39 (K.)	1·30 (K.)	1·56 (D.)

	Berechnet für	
	$C_{53}H_{93}NO_{18}.{}^1/_2H_2O$	$C_{52}H_{93}NO_{18}$
C....	61·16	61·23
H ...	9·04	9·11
N ...	1·35	1·37.

Gewichtsverlust vom lufttrockenen Zustand zu bei 100° trockenem Zustand:



Gefunden			Berechnet für
I	II	III	$C_{52}H_{93}NO_{18}.4{}^1/_2H_2O$
7·46	6·93	6·98	7·36.

Zum Vergleiche mögen hier folgende Analysen dienen:

	Blanchet	Hilger und Martin		
C....	61·86	60·8	61·0	60·5
H ...	8·87	9·1	9·1	8·7
N ...	1·64	1·7	—	2·00

	Gmelin					
C ...	61·8	62·04	62·02	62·23	61·78	61·84
H ...	8·4	8·74	8·75	8·84	—	8·63
N ...		0·5	—	2·00.		

	Zwenger und Kind				
C	60·4	60·19	59·72	60·02	59·73
H	8·48	8·41	8·37	8·45	8·27
N	1·31	1·42	—	—	—

Das Solanin war in Form von völlig farblosen, nadelförmigen Kryställchen erhalten worden. Es zeigte den Schmelzpunkt scharf bei 244° C., war vollkommen klar löslich in verdünnter Salzsäure, leicht löslich in heissem 85%-igen Alkohol, schwieriger in absolutem Alkohol und Äther, fast gar nicht in Chloroform und Petroleumäther. Durch Behandlung mit alkoholischem Kali wird Solanin nicht verändert.

Die wichtigsten bereits bekannten qualitativen Reactionen auf Solanin, wie das Verhalten gegen Jod und gegen concentrirte Schwefelsäure, wurden wiederholt und konnte die Richtigkeit

derselben vollauf bestätigt werden. Eine saure Solaninlösung wird nämlich durch festes oder in Wasser gelöstes Jod sofort braun gefärbt, während beim Zusammenbringen des Solanins mit concentrirter Schwefelsäure eine orangerothe Färbung auftritt. Das Verhalten des Solanins gegen Mandelin's Reagens — einer Lösung von vanadinsaurem Ammon in Schwefelsäure von bestimmter Concentration — wurde gleichfalls beobachtet.

Wird eine kleine Menge Solanin trocken mit dem Reagens zusammengebracht, so zeigt sich eine braune Färbung. Wird wenig Wasser zugesetzt, so tritt eine hübsche Rothfärbung auf, die bei mehr Wasserzusatz vollständig verschwindet, bei Zusatz von Reagens aber wieder auftritt.

Das käufliche Solanin stimmt nach einmaligem Umkrystallisiren aus 85% heissen Alkohol im Schmelzpunkt und in den Eigenschaften mit dem soeben beschriebenen Präparate vollkommen überein. Salze des Solanins darzustellen, wurde unterlassen, da die Vermuthung nahe lag, dass beim Zusammenbringen des Solanins mit starken Säuren leicht eine Spaltung desselben eintreten könnte.

B. Solaneïn.

I. 0·2116 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·0138 *g*, hierauf bei 100° 0·0006 *g*, im Ganzen 0·0144 *g* = 6·8%; 0·1972 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·488 *g* CO_2 und 0·1602 *g* H_2O.

II. 0·2396 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen im Vacuum 0·0165 *g*, hierauf bei 100° 0·0007 *g*, im Ganzen 0·0172 *g* = 6·79%; 0·2224 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5486 *g* CO_2 und 0·2205 *g* H_2O.

III. 0·8702 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 3 cm^3 HCl vom Titre 0·00868, woraus sich der Stickstoff mit 0·01 *g* berechnet.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden			Berechnet für	
				$C_{53}H_{87}NO_{13}$	$C_{52}H_{[illegible]}NO_{[illegible]}$
C	67·44	67·26	—	67·30	67·10
H	9·02	9·07	—	9·20	
N	—	—	1·15	1·46	

Gewichtsverlust vom lufttrockenen auf bei 100° trockenen Zustand:

Gefunden		Berechnet für	
		$C_{52}H_{83}NO_{18}.3^3/_4H_2O$	$C_{52}H_{83}NO_{18}.4H_2O$
6·80	6·79	6·77	7·19.

Das Solaneïn stellt eine vollständig amorphe, hornartige, gelblich gefärbte Masse dar. Sein Schmelzpunkt liegt bei 208° C., in 85%-igem heissen Alkohol ist es leichter löslich als Solanin, sonst verhält es sich Lösungsmitteln gegenüber gleich jenem. Beim Behandeln mit Mandelin's Reagens tritt die Rothfärbung leichter und intensiver auf als beim Solanin.

Fasse ich die Resultate dieses Capitels kurz zusammen, so kann ich folgende Annahme als gerechtfertigt hinstellen:

Das bisher sogenannte krystallisirte und amorphe Solanin sind nicht identisch, sondern sie sind als von einander chemisch verschieden zu betrachten. Hiefür sprechen die durch die Analysen nachgewiesene Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung, die Verschiedenheit des Schmelzpunktes und der äusseren Eigenschaften und die Unmöglichkeit, einen dieser Körper in den anderen überzuführen.

Zerlegung des Solanins mit Salzsäure.

Solanin wurde mit zweiprocentiger Salzsäure so lange gekocht, bis die Flüssigkeit eine weingelbe Färbung anzunehmen und trüb zu werden anfing. Nach dem Erkalten hatte sich ein gelblich gefärbter, krystallinischer Körper ausgeschieden, welcher in seinen Eigenschaften und in seinem Aussehen mit dem bisher als Solanidinchlorhydrat bezeichneten Körper übereinstimmte. In der Flüssigkeit hingegen wurde das Vorhandensein einer, Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz constatirt. In der Voraussetzung, dass dieser Körper, wie schon früher bekannt war, Zucker sei, wurde derselbe auf folgende Weise isolirt: Die vorerst zur Entfernung der Salzsäure mit Silbersulfat versetzte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, das Filtrat vom Schwefelsilber durch Ätzbaryt von der Schwefelsäure befreit und der überschüssige Ätzbaryt durch Kohlensäure entfernt. Die nun erhaltene, anfangs auf dem Wasserbade, zum Schlusse

im Vacuum rasch eingedampfte Flüssigkeit hinterliess einen amorphen Rückstand.

0·3011 *g* dieser im Vacuum bei 60° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4405 *g* CO_2 und 0·1914 *g* H_2O.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$
C....	39·88	40·00
H ...	7·04	6·66.

Die Analyse bestätigte also die Annahme, es hier mit einem Zucker zu thun zu haben.

Das Solanidinchlorhydrat wurde, in einzelnen Fractionen aus Alkohol umkrystallisirt, der Analyse unterworfen.

I. 0·2447 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6567 *g* CO_2 und 0·2228 *g* H_2O.

II. 0·2406 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6456 *g* CO_2 und 0·2222 *g* H_2O.

III. 0·213 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·556 *g* CO_2 und 0·2105 *g* H_2O.

IV. 0·2352 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·624 *g* CO_2 und 0·2201 *g* H_2O.

V. 0·3972 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben mit Silbernitrat und Salpetersäure im geschlossenen Rohre durch drei Stunden auf 180° erhitzt 0·1238 *g* ClAg = 0·0306 *g* Cl.

Demnach in 100 Theilen trockener Substanz:

C ...	73·19	73·19	72·27	71·36	—
H ...	10·1	10·22	10·41	10·99	—
N ...	—	—	—	—	—
Cl ...	—	—	—	—	7·7.

Zum Vergleiche mögen hier die Analysen von Zwenger und Kind dienen. Ihr Präparat war aus alkoholischer Lösung bei überschüssiger Salzsäure durch Äther gefällt.

C ....73·68
H ....10·09
N .... 3·25
Cl .... 8·82.

Da, wie obige Tabelle zeigt, die Analysenzahlen mehrerer Fractionen dieses Chlorhydrates, deren jede für sich aus Alkohol umkrystallisirt wurde, keine constanten waren, wurde das Präparat aus Alkohol unter Zusatz von etwas freier Salzsäure umkrystallisirt, in der Meinung, auf diese Weise einer etwaigen Dissociation des Salzes vorzubeugen. In der That wurde auch jetzt ein Salz von constanter Zusammensetzung erhalten, das in seiner anormalen Beschaffenheit eine gewisse Analogie mit dem später zu besprechenden Solanidinsulfat aufweist.

Das auf diese Weise erhaltene Solanidinchlorhydrat gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2207 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6023 *g* CO_2 und 0·203 *g* H_2O.

II. 0·2471 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6762 *g* CO_2 und 0·2232 *g* H_2O.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden	
C	74·40	74·62
H	10·19	10·03
Cl	—	—

	Berechnet für	
	$3(C_{40}H_{61}NO_2HCl)HCl.H_2O$	$3(C_{40}H_{61}NO_2.HCl)HCl.1^1/_2H_2O$
C	74·82	74·47
H	9·82	9·86
Cl	7·36	7·32.

Das Solanidinchlorhydrat stellt ein krystallinisches, fast farbloses Pulver dar, welches leicht in heissem Alkohol, dagegen fast gar nicht in Äther löslich ist. Bei 287° bräunt es sich, ohne zu schmelzen. Gegen Mandelin's Reagens verhält es sich gleich dem Solanin.

Auf die Analyse der Platin- und Golddoppelverbindungen des Solanidinchlorhydrates wurde verzichtet. Einerseits war bei der schweren Löslichkeit des Sólanidinchlorhydrates in Wasser zu befürchten, ein Gemenge der Metalldoppelverbindung und des Chlorhydrates zu erhalten, andererseits zeigten das versuchsweise im Kleinen dargestellte Platin- und Golddoppelsalz amorphe Beschaffenheit, wesshalb von der Analyse derselben Abstand genommen wurde.

Quantitative Zerlegung des Solanins mit Salzsäure.

I. Operation.

6·9841 *g* bei 100° getrockneter Substanz wurden in 150 cm^3 zweiprocentiger Salzsäure gelöst und die Lösung so lange gekocht, bis sich nach dem Erkalten derselben kein Solanidinchlorhydrat mehr ausgeschieden hatte. Die von dem letzteren abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf ein Volum von 1000 cm^3 gebracht, und aliquote Theile hievon zur Zuckerbestimmung verwendet. 27·4 cm^3 Zuckerlösung reichten zur vollständigen Ausfällung des in 50 cm^3 der mit ihrem vierfachen Volum verdünnten Fehling'schen Lösung enthaltenen Kupfer eben aus. Die Titration wurde wie gewöhnlich vorgenommen, indem die Zuckerlösung in die kochende Fehling'sche Lösung eintropfen gelassen wurde. Die Fehling'sche Lösung selbst war unmittelbar vorher aus ihren Componenten zusammengesetzt, mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und auf reinen Traubenzucker gestellt worden. 50 cm^3 dieser verdünnten Fehling'schen Lösung entsprachen 0·0485 *g* reinen Traubenzuckers. Nimmt man vorläufig an, dass der Solaninzucker dasselbe Reductionsvermögen besitzt, wie Traubenzucker, so berechnet sich der aus der angewandten Menge Solanin abgespaltene Zucker auf 1·767 $g = 25 \cdot 3\%$.

Später hat sich jedoch herausgestellt, dass der Solaninzucker sich in mancher Beziehung vom Traubenzucker verschieden verhält. Es wurde aus diesem Grunde das Reductionsvermögen des trockenen Solaninzuckers gegen die mit ihrem vierfachen Volum verdünnte Fehling'sche Lösung besonders bestimmt und in der That gefunden, dass auch das Reductionsvermögen desselben ein von dem des Traubenzuckers verschiedenes ist. Dieselbe

Menge Kupfer, welche durch 0·0485 *g* Traubenzucker als Kupferoxydul gefällt wird, wird durch 0·0601 *g* des Solaninzuckers niedergeschlagen. Legt man der Berechnung des Solaninzuckers diese Zahl zu Grunde, so findet man, dass die obigen 6·9841 *g* bei 100° getrockneten Solanins 2·1875 *g* Zucker = 31·31% geliefert haben. Die Menge des bei 100° getrockneten Solanidinchlorhydrates betrug 4·4862 *g*.

II. Operation.

5·299 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei gleicher Behandlung 1·6769 *g* Zucker = 31·64% und 3·3668 *g* bei 100° getrockneten Solanidinchlorhydrates.

Wenn ich nun etwas anticipire und die Mengen des gewogenen Solanidinchlorhydrates auf Solanidin nach der später durch Analysen begründeten Formel $C_{40}H_{61}NO_2$ umrechne, so stellen sich bei der Annahme, dass aus einem Molekül Solanin zwei Moleküle Zucker abgespalten werden, die Zahlen folgendermassen:

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_{53}H_{93}NO_{18}.{}^1/_2H_2O$	$C_{52}H_{93}NO_{18}$
Zucker....	31·31%	31·64%	34·61	35·33
Solanidin ..	58·78	58·14	57·84	58·60.

Die gefundenen Zahlen stimmen, wie ersichtlich, annähernd auf die berechneten. Auf Grund dieser Analysen könnte man für die Zerlegung des Solanins folgende Formel aufstellen:

$$C_{52}H_{93}NO_{18} = C_{40}H_{61}NO_2 + 2C_6H_{12}O_6 + 4H_2O.$$

Die Gegenwart eines bei der Spaltung auftretenden dritten Körpers, welcher den auf 100% fehlenden Rest erklären würde, zu constatiren, ist nicht gelungen. Dagegen wurde bei der im geschlossenen Rohre, sonst aber wie früher vorgenommenen Zerlegung des Solanins mit Salzsäure, die Anwesenheit von Furfurol nachgewiesen. Hat das Auftreten dieses Körpers im vorliegenden Falle auch nur secundäre Bedeutung, indem es sich jedenfalls aus dem Zucker gebildet hat, so erklärt es doch zum Theil die kleinen Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Zuckerzahlen.

Zerlegung des Solaneïns mit Salzsäure.

Die Zerlegung des Solaneïns mit Salzsäure wurde auf ganz dieselbe Weise ausgeführt wie beim Solanin. Hiebei wurde die Wahrnehmung gemacht, dass Solaneïn viel rascher in seine Spaltproducte zerfällt, als dies beim Solanin der Fall ist.

0·3000 *g* des auf dieselbe Weise wie dort isolirten Zuckers gaben, im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, bei der Verbrennung 0·4395 *g* CO_2 und 0·1873 *g* H_2O.

Demnach in 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_6$
C....	39·97	40·00
H....	6·93	6·66.

Dieser Zucker ist also, der Analyse nach zu schliessen, mit dem bei der Spaltung des Solanins erhaltenen Zucker als identisch anzusehen.

Das Solanidinchlorhydrat, welches aus dem Solaneïn gewonnen wurde, stimmte mit dem aus Solanin erhaltenen in seinem Aussehen und in seinen Eigenschaften vollkommen überein. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ergab das Präparat bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2201 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5939 *g* CO_2 und 0·1932 *g* H_2O.

II. 0·2429 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6555 *g* CO_2 und 0·2151 *g* H_2O.

III. 0·3695 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei dreistündigem Erhitzen auf 180° mit Silbernitrat und Salpetersäure im geschlossenen Rohre 0·1008 *g* ClAg = 0·0249 *g* Cl.

In 100 Theilen trockener Substanz:

C......	73·6	73·56	—
H......	9·75	9·83	—
N	—	—	—
Cl	—	—	6·82.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure zeigte das Chlorhydrat bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

I. 0·2734 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·7476 *g* CO_2 und 0·2538 *g* H_2O.

II. 0·3882 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben, mit chlorfreiem Kalk geglüht, so viel Chlorcalcium, dass zur vollständigen Ausfällung des Chlors 8·95 cm^3 einer Silbernitratlösung vom Titre = 0·00309 nöthig waren. Daraus berechnet sich das Chlor mit 0·02714 *g*.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden	
C	74·57	—
H	10·31	—
N	—	—
Cl	—	7·00

	Berechnet für	
	$3(C_{40}H_{61}NO_2HCl)HCl.H_2O$	$3(C_{40}H_{61}NO_2.HHl)HCl.1^1/_2H_2O$
C	74·82	74·47
H	9·82	9·86
N	—	—
Cl	7·36	7·32.

Das aus dem Solanin erhaltene Solanidinchlorhydrat ist somit der Analyse nach als mit dem aus Solanin erhaltenen identisch zu betrachten.

Quantitative Zerlegung des Solaneïns mit Salzsäure.

6·022 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach der bei der Zerlegung des Solanins besprochenen Methode verarbeitet 2·5081 *g* Zucker = 41·65% und 3·2072 *g* bei 100° getrockneten Solanidinchlorhydrates. Rechnet man letzteres wieder auf Solanidin nach der Formel $C_{40}H_{61}NO_2$ um, so stellen sich im Sinne der Gleichung

$$C_{52}H_{83}NO_{13}+H_2O = C_{40}H_{61}NO_2+2C_6H_{12}O_6$$

die Zahlen folgendermassen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{52}H_{83}NO_{18}$
Zucker	41·65%	38·89
Solanidin	49·72	63·20.

Der Mangel an Übereinstimmung mit den theoretisch wahrscheinlichen Zahlen lässt an die Möglichkeit eines experimentellen Irrthums in der Bestimmung denken. Leider wurde diese Bestimmung nur einmal vorgenommen, und war ich zum Schlusse aus Mangel an Material nicht mehr in der Lage, dieselben zu wiederholen.

Fasse ich das in den zwei vorhergehenden Capiteln Gesagte zusammen, so komme ich zu folgender Schlussfolgerung:

Solanin und Solaneïn zerfallen beim Kochen mit Salzsäure in dieselben Spaltproducte. Der Zucker sowohl, wie namentlich das aus beiden erhaltene Solanidin ist vollkommen identisch, nur sind die Mengenverhältnisse der Spaltproducte verschieden.

Versuche zur Charakterisirung des Zuckers.

Der bei der Spaltung des Solanins und Solaneïns erhaltene Zucker stellte eine amorphe, gelblich gefärbte, deutlich nach Caramel riechende Masse dar, welche sich leicht in Wasser und Methylalkohol löste. In krystallinischer Form konnte dieselbe trotz aller Bemühungen nicht erhalten werden.

I. Verhalten des Zuckers gegen polarisirtes Licht.

Das Verhalten des Zuckers gegen polarisirtes Licht zeigte sich als beträchtlich verschieden von dem der Dextrose. Eine Lösung des Zuckers von einer Dichte bei 20° C. $d_{20} = 1·0352$ und einer Concentration $p = 9·4024$ in 100 cm^3 gab bei einer Rohrlänge $c = 0·986$ dm und einer Temperatur von 17° C. für $\alpha = +2° 44·8'$, woraus sich $[\alpha]_D$ berechnet $= +28·623$.

Da die beobachtete Rechtsdrehung eine bedeutend geringere als die der Dextrose ist, wurde in der Meinung, hier ein Gemenge von Dextrose und Lävulose vor sich zu haben, versucht, die Lävulose als Kalkverbindung abzuscheiden. Der ausgeführte Versuch hat jedoch die Abwesenheit von Lävulose ergeben.

II. Verhalten des Zuckers gegen Phenylhydrazin.

Mit Phenylhydrazinchlorhydrat und essigsaurem Natron in wässeriger Lösung zusammengebracht, gab der Zucker ein hellgelb gefärbtes, krystallisirtes Glukosazon, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 199° zeigte, der dem des Dextroseglukosazons ziemlich nahe kommt. Wie aber Fischer nachgewiesen hat, geben auch andere Zuckerarten, welche der Dextrose ferne stehen, wie Lävulose und Mannose, Glukosazone, welche einen dem des Dextroseglukosazons ähnlichen Schmelzpunkt besitzen.

III. Verhalten des Zuckers gegen Salpetersäure.

Mit Salpetersäure nach der von Tollens (Annalen, 249) angegebenen Methode behandelt, gab der Zucker weder Schleimsäure, noch Zuckersäure in nachweisbarer Menge.

Fasse ich diese Resultate zusammen, so kann ich folgende Schlussfolgerung ziehen:

Der Zucker ist entweder von Dextrose verschieden oder er enthält, wenn Dextrose vorhanden ist, noch einen zweiten Zucker.

So lange nicht eine grössere Menge dieses Zuckers zu Gebote steht, wird es auch nicht möglich sein, die Identität desselben festzustellen.

Versuche zur näheren Charakterisirung des Solanidins.

I. Solanidin und Solanidinsulfat.

A. Solanidin. Solanidinchlorhydrat, sowohl das aus Solanin, wie aus Solaneïn erhaltene, in alkoholischer Lösung mit Kali versetzt, gab eine sofortige Ausscheidung von Solanidin, welches auf diese Weise aus verdünnter Lösung krystallisirt, aus concentrirter dagegen stets amorph erhalten wurde.

Das aus Äther umkrystallisirte Product ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2023 *g* bei 100° getrockneter, aus Solanin dargestellter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6035 *g* CO_2 und 0·1952 *g* H_2O.

II. 0·2532 *g* bei 100° getrockneter Substanz, dargestellt aus Solaneïn, gaben bei der Verbrennung 0·7574 *g* CO_2 und 0·243 *g* H_2O.

III. 0·4647 *g* bei 100° getrockneter, aus Solanin dargestellter Substanz gaben, nach Duma's Methode behandelt, bei 20° C. und 758·2 *mm* Barometerstand 10·5 cm^3 Stickstoff, woraus sich derselbe mit 0·012 *g* berechnet.

IV. 0·9825 *g* bei 100° getrockneter Substanz, dargestellt aus Solaneïn, neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 5·9 *cm* HCl vom Titre 0·009676, woraus sich der Stickstoff mit 0·022 *g* berechnet.

Demnach in 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden				Berechnet für	
					$C_{40}H_{61}NO_2$	$C_{41}H_{65}NO_2$
C ...	81·36	81·55	—	—	81·76	81·59
H ...	10·72	10·66	—	—	10·39	10·78
N ...	—	—	2·58	2·24	2·38	2·32.

Zum Vergleiche mögen folgende Analysen dienen:

	Hilger und Martin, Schmelzpunkt des Präparates 208°			
C	79·4	79·5	78·3	—
H	11·1	10·3	10·3	—
N	—	—	—	3·7.

	Gmelin, Substanz über H_2SO_4 trocken	
C	82·04	81·96
H	10·84	10·58
N	—	—

	Gmelin, Substanz bei 100° trocken	
C	83·96	85·10
H	10·75	10·89
N	—	—

	Zwenger und Kind						
C	81·08	80·93	81·05	80·78	—	—	—
H	10·81	11·15	11·09	11·21	—	—	—
N	—	—	—	—	3·78	3·83	3·75.

Das von mir dargestellte und analysirte Solanidin war theils amorph, theils krystallinisch, leicht in heissem Alkohol, schwieriger dagegen in Äther löslich. Durch Umkrystallisiren aus letzterem wurde es stets in Form von langen farblosen Nadeln erhalten, welche einen Schmelzpunkt von 191° zeigten. Gegen Mandelin's Reagens verhält sich das Solanidin genau so wie Solanin.

B. Solanidinsulfat. Durch Auflösen des Solanidins in verdünnter überschüssiger Schwefelsäure wurde das Sulfat erhalten, welches beim Concentriren der Lösung auskrystallisirte. Das Salz dissociirt in wässeriger Lösung und kann aus dieser nicht krystallisirt erhalten werden. Es wurde daher der Lösung freie Schwefelsäure zugesetzt, worauf beim Concentriren der Flüssigkeit das Solanidinsulfat wieder in der ursprünglichen krystallisirten Form erhalten wurde. Die Menge der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure war, wie die später angeführten Analysen zeigen, ohne jeden Einfluss auf den Schwefelsäuregehalt des Salzes.

Der Analyse unterworfen, ergab das Solanidinsulfat folgende Zahlen:

I. 0·222 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 100° C. 0·0135 *g* = 6·09%; 0·2085 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5111 *g* CO_2 und 0·1785 *g* H_2O.

II. 0·2235 *g* lufttrockener Substanz verloren beim Trocknen bei 100° 0·0137 *g* = 6·13%; 0·2098 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·513 *g* CO_2 und 0·1798 *g* H_2O.

III. 1·1061 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten, nach Kjeldahl's Methode verarbeitet, 5·2 cm^3 HCl vom Titre 0·009676, woraus sich der Stickstoff mit 0·0193 *g* berechnet.

IV. 0·312 *g* unter Zusatz von wenig überschüssiger Schwefelsäure umkrystallisirter und bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1314 *g* SO_4Ba.

V. 0·3047 *g* unter Zusatz von viel überschüssiger Schwefelsäure umkrystallisirter und bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·128 *g* SO_4Ba.

VI. 0·3895 *g* unter Zusatz von viel überschüssiger Schwefelsäure umkrystallisirter und bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1612 *g* SO_4Ba.

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden					
C	66·87	66·73	—	—	—	—
H	9·49	9·48	—	—	—	—
N	—	—	1·74	—	—	—
H_2SO_4	—	—	—	17·69	17·65	17·41

	Berechnet für $3(C_{40}H_{61}NO_2 . H_2SO_4) H_2SO_4$
C	66·90
H	8·88
N	1·96
H_2SO_4	18·22.

Gewichtsverlust vom lufttrockenen auf bei 100° trockenen Zustand:

Gefunden		Berechnet für $3(C_{40}H_{61}NO_2 . H_2SO_4) H_2SO_4 + 8H_2O$
6·08%	6·13%	6·28%.

Das Solanidinsulfat war in schönen, farblosen, schuppigen Blättchen erhalten worden, welche bei längerem Liegen am Lichte eine schwache Gelbfärbung zeigten. Es war leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, sehr wenig in Äther. Sein Schmelzpunkt wurde bei 247° bestimmt.

II. Diacetylsolanidin.

Gleiche Gewichtstheile Solanidin und Essigsäurea wurden im geschlossenen Rohre durch fünf Stunden

erhitzt. Nachdem der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt worden war, erfolgte auch nach mehrstündigem Stehen keine Ausscheidung. Durch Natriumcarbonat hingegen wurde ein reichlicher Niederschlag gefällt, der sich rasch und vollständig in Äther löste. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein Körper, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol in prachtvollen, langen, farblosen Nadeln erhalten wurde. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 203° bestimmt.

Der Analyse unterworfen, ergab das Product folgende Zahlen:

I. 0·2449 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Verbrennung 0·7083 *g* CO_2 und 0·2226 *g* H_2O.

II. 0·5823 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Behandlung mit alkoholischem Kali und nachheriger Destillation mit Phosphorsäure 0·0966 *g* Essigsäure. (Durch Titration bestimmt.)

In 100 Theilen trockener Substanz:

	Gefunden	Berechnet für $C_{40}H_{59}O_2(OC_2H_3)_2N$
C	78·88	78·68
H	10·08	9·68
CH_3COOH	16·42	17·88.

Die gefundenen Zahlen stimmen so ziemlich mit den für diese Formel berechneten überein, und ist demnach anzunehmen, dass die beiden im Solanidin enthaltenen Sauerstoffe als Hydroxyle demselben angehören.

Der Versuch, das von Hilger und Martin dargestellte und auf Grund ihrer Analysen als Pentacetylsolanidin bezeichnete Product zu erhalten, gelang nicht. Es wurde zu diesem Behufe Solanidin mit Essigsäureanhydrid genau nach der von den Verfassern angegebenen Methode behandelt. Der nach den Verfassern beim Öffnen des Rohres auftretende Geruch nach Senföl war lediglich der Geruch nach Essigsäureanhydrid, und das Resultat der ganzen Operation war das bereits nach meiner Methode erhaltene Diacetylsolanidin mit dem Schmelzpunkte von 203° gegen den von 150°, welchen Hilger und Martin ihrem vermeintlichen Pentacetylsolanidin beilegen.

SITZUNGSBERICHTE

DER

ICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

ATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. VI. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

ält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XIV. SITZUNG VOM 6. JUNI 1889.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung an Künstler und Gelehrte.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Rollett in Graz übersendet eine von Herrn Hermann Franz Müller im physiologischen Institute der Grazer Universität ausgeführte Arbeit: „Zur Frage der Blutbildung."

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. E. Mach in Prag übersendet eine Abhandlung von Dr. O. Tumlirz, betitelt: „Das mechanische Äquivalent des Lichtes."

Der Secretär legt zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Herrn Franz Müller in Siegenfeld (Niederösterreich) mit der Aufschrift: „Hilfsmittel zur Verbreitung nützlicher Kenntnisse."
2. Von Prof. Dr. A. Grünwald in Prag mit der Aufschrift: „Copie eines Briefes an Herrn Prof. Dr. G. Krüss in München vom 26. Mai 1889 mit weiteren Mittheilungen über die Ergebnisse der vergleichenden Spectralanalyse des Kobalt's und Nickel's."

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Abhandlung von Dr. Theodor Gross in Berlin: „Beiträge zur Theorie des galvanischen Stromes."

Herr Dr. M. Margules in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über die Abweichungen eines comprimirten Gasgemisches vom Gesetze des Partialdrucks."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

E Museo Lundii. Herausgegeben im Auftrage der königl. dänischen Gesellschaft der Wissenschaften in Kopenhagen auf Kosten des Carlsberg-Fondes, von Chr. Fr. Lütken. I. Bd. Kopenhagen 1888; 4°.

Internationale Erdmessung. Das Schweizerische Dreiecknetz. Herausgegeben von der Schweizerischen geodätischen Commission. IV. Bd. Die Anschlussnetze der Grundlinien. Zürich. 1889; 4°.

Mocsáry Alex., Monographia Chrysididarum Orbis Terrarum Universi. (Tabulae I., II.) Budapest, 1889; 4°.

Scacchi Arcangelo, Catalogo dei Minerali e delle Rocce Vesuviane per servire alla Storia del Vesuvio ed al Commercio dei suoi prodotti.

XV. SITZUNG VOM 21. JUNI 1889.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft I—III (Jänner—März 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte, ferner das Heft IV (April 1889) des 10. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Sigmund Exner in Wien dankt für die Zuerkennung des Ig. L. Lieben'schen Preises und Herr Prof. Dr. H. Hertz in Bonn für die Zuerkennung des A. Freiherr von Baumgartner'schen Preises.

Das British Museum (Natural History) in London dankt für die Betheilung mit akademischen Publicationen.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Eine Eigenschaft der Entwicklung einer ganzen Function nach den Näherungsnennern von gewissen regulären Kettenbrüchen."

Herr Prof. J. V. Janovsky an der k. k. Staatsgewerbeschule in Reichenberg übersendet eine Abhandlung: „Studie über Azo- und Azoxytoluole." (II. Mittheilung).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Der geologische Bau der Insel Kasos," von Herrn Gejza Bukowski in Wien.
2. „Theorie der Elektricität," von Herrn Johann Gerstberger in Krakau.

Der Secretär theilt mit, dass durch die Herren Nicol. Mihanovics aus Buenos-Ayres und Lloyd-Inspector Herrn L. D. Schulze Nachrichten von Herrn k. k. Hauptmann-Auditor Zapałowicz aus Patagonien eingelaufen sind.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Einige Beobachtungen über den Durchgang der Elektricität durch Gase und Dämpfe," von Dr. Conrad Natterer.

2. „Über Hexamethylphloroglucin," von Dr. Otto Margulies.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. J. Herzig: „Studien über Quercetin und seine Derivate. (V. Abhandlung.) Rhamnin und Xanthorhamnin."

Herr Prof. v. Barth überreicht ferner eine Abhandlung: „Zur Kenntniss des Hämatoporphyrins und des Bilirubins," von den Herren Prof. M. Nencki und A. Rotschy in Bern.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine von Dr. H. Koller im physikalischen Cabinete der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit: „Über den elektrischen Widerstand von Isolatoren bei höherer Temperatur".

Ferner überreicht Herr Prof. v. Lang eine Abhandlung: „Messungen des normalen Potentialgefälles der atmosphärischen Elektricität in absolutem Maasse", von J. Elster und H. Geitel in Wolfenbüttel.

Herr Prof. Dr. A. Penck an der k. k. Universität in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Der Flächen-Inhalt der österreichisch-ungarischen Monarchie."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Haynald, L., Denkrede auf Edmund Boissier. Gehalten in der Plenarsitzung der ungarischen Akademie der Wissenschaften am 26. November 1888. Budapest, 1889; 4°.

Über Hexamethylphloroglucin

von

Dr. Otto Margulies.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Vor Kurzem habe ich[1] unter den Producten der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin einen Körper beschrieben, den ich auf Grund der von mir ausgeführten Analysen als Pentamethylphloroglucin ansprechen musste, und zwar als secundäres, da er in Kali unlöslich war, und durch Jodwasserstoff kein Jodmethyl aus demselben gebildet wurde.

Es hat sich nun aber bei der grossen Ähnlichkeit, die diese Verbindung mit dem inzwischen von den Herren Dr. Herzig und Dr. Zeisel dargestellten Hexaäthylphloroglucin zeigte, die Vermuthung aufgedrängt, man habe es auch hier mit einem sechsfach methylirten, secundären Phloroglucine zu thun, besonders da bei der geringen Differenz in der percentualen Zusammensetzung dieser beiden Körper die Resultate der Verbrennungsanalyse möglicherweise in Folge einer auch nur geringen Verunreinigung der Substanz, oder in Folge ihrer Schwerverbrennlichkeit zu falschen Schlüssen geführt haben konnten.

In der That ergab eine Anzahl neuer, sorgfältigst durchgeführter Verbrennungen Zahlen, die deutlich auf ein Hexamethylphloroglucin hinwiesen.

Diese Analysen wurden theils an einem Reste von Substanz früherer Darstellung, welcher jedoch noch zweimal aus verdünnter, heisser Essigsäure umkrystallisirt wurde, theils an neudargestelltem Producte ausgeführt.

---

[1] Monatshefte f. Chemie, 1888, Seite 912 u. f.

I.	0·2032 *g*	Substanz	gaben	0·5084 *g*	Kohlensäure	und	0·1529 Wasser
II.	0·2428 „	„	„	0·6067 „	„	„	0·1887 „
III.	0·2445 „	„	„	0·6160 „	„	„	0·1880 „
IV.	0·2365 „	„	„	0·5975 „	„	„	0·1815 „
V.	0·3742 „	„	„	0·9386 „	„	„	0·2877 „

	In 100 Theilen:					Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_6H(CH_3)_5O_3$	$C_6(CH_3)_6O_3$
C....	68·26	68·17	68·71	68·90	68·33	67·34	68·57
H....	8·37	8·64	8·56	8·52	8·54	8·16	8·57

Es schien indessen wünschenswerth, eine sicherere Grundlage, als sie die Elementaranalyse in diesem Falle bot, für die Formel der Verbindung zu gewinnen.

Hierzu erwies sich die Einwirkung von gesättigter, wässeriger Jodwasserstoffsäure bei 200° C. als recht geeignet.[1] Es entsteht hiebei nicht, wie man erwarten könnte, ein methylirtes Hexamethylen, sondern unter Sprengung des Sechsringes werden glatt Kohlendioxyd, ein nicht normales Heptan — höchstwahrscheinlich Diisopropylmethan — und Isobuttersäure gebildet. Nimmt man (und nach der Schätzung der Ausbeute an diesen Verbindungen darf man sich hiezu berechtigt fühlen) an, dass aus einem Molekül des methylirten Phloroglucins je ein Molekül der Spaltungsproducte entsteht, so gelangt man zum Schlusse, dass die Muttersubstanz der letzteren zwölf und nicht elf Atome Kohlenstoff im Moleküle enthalte, demnach nur Hexamethylphloroglucin sein könnne.

Je 1 *g* Substanz wurde mit 10 cm^3 rauchender Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren circa zehn Stunden lang auf 200—220° C. erhitzt.

Nach dieser Zeit hatte sich auf der Jodwasserstoffsäure eine leicht bewegliche Ölschicht gebildet. Die Röhren öffneten sich unter beträchtlichem Drucke. In den entweichenden Gasen konnte reichlich Kohlendioxyd nachgewiesen werden.

---

[1] Herzig und Zeisel haben Pentaäthylphloroglucin derselben Reaction unterworfen. Hier schien sie indess nicht ganz glatt zu verlaufen. Sie erhielten zwar auch eine Fettsäure — wahrscheinlich [illegible] aber nicht einen, sondern mehrere Kohlenwasserstoff[illegible] Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Das gebildete Öl wurde abgehoben, nach einander mit Kalilauge und Wasser gewaschen und, da es noch mit einem Jodür verunreinigt schien, mit Natrium und etwas Alkohol am Rückflusskühler erwärmt, abdestillirt, und das Destillat durch Waschen mit Wasser vom Alkohol befreit. Das Öl erwies sich nunmehr als vollkommen jodfrei. Es wurde mit Chlorcalcium getrocknet und ging beim Destilliren zwischen 83—86° C. über.

Die Verbrennungen ergaben folgendes Resultat:

I. 0·2842 *g* Substanz gaben 0·8719 *g* Kohlensäure und 0·4056 Wasser.

II. 0·2312 *g* Substanz gaben 0·7098 *g* Kohlensäure und 0·3319 Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II	Berechnet für C_7H_{16}
C	83·68	83·74	84
H	15·86	15·96	16

Die nach der Meyer'schen Luftverdrängungsmethode vorgenommene Dampfdichtenbestimmung lieferte folgende Werthe als Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet für C_7H_{16}
I.	98	100
II.	98	

Es geht daraus hervor, dass in dem Öle ein Grenzkohlenwasserstoff und zwar ein Heptan vorliegt. Die Siedepunkte der fünf bekannten, isomeren Heptane liegen sämmtlich höher, als der hier beobachtete. Von den vier übrig bleibenden, möglichen Formen dürfte wohl nur die eines Diisopropylmethans der Entstehungsweise aus Hexamethylphloroglucin entsprechen.

Die Jodwasserstoffsäure, von der das Öl abgehoben worden war, wurde mit Wasser verdünnt, mit Natriumbisulfit in geringem Überschusse versetzt, hierauf mit Bleicarbonat neutralisirt und vom entstandenen Jodblei abfiltrirt.

Das Filtrat wurde mit schwefelsaurem Silber versetzt, bis in einer filtrirten Probe durch Silbernitrat kein Niederschlag entstand.

Nun wurde mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, so lange das Destillat sauer überging. Dasselbe wurde zur Darstellung eines Kalk- und eines Silbersalzes verwendet.

Die Verbrennung und Calciumbestimmung des ersteren ergab folgende für eine Buttersäure stimmende Zahlen:

0·2138*g* Substanz gaben:

0·3499*g* Kohlensäure, 0·1209*g* Wasser, 0·0555*g* Kalk.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca$
C...44·62	44·86
H... 6·27	6·54
Ca..18·54	18·69.

Die Verbrennung des Silbersalzes ergab folgendes Resultat:

0·2245*g* Substanz gaben:

0·2024*g* Kohlensäure, 0·0743*g* Wasser, 0·1245*g* Silber.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_4H_7O_2\ Ag$
C...24·59	24·61
H... 3·68	3·58
Ag..55·46	55·38

Dass man es nun hier mit Isobuttersäure zu thun habe, ging daraus hervor, dass das Calciumsalz in heissem Wasser bei Weitem leichter löslich war, als in kaltem und den für isobuttersaures Calcium charakteristischen Krystallwassergehalt zeigte.

0·4903*g* Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0·1434*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca+5H_2O$
H_2O...29·24	29·60

Das neben Isobuttersäure entstehende Kohlendioxyd weist deutlich darauf hin, dass intermediär Dimethylmalonsäure entstanden ist, die bei der angewendeten hohen Temperatur in bekannter Weise in Kohlendioxyd und Isobuttersäure zersetzt wurde.

Die Wirkung der Jodwasserstoffsäure auf das Hexamethylphloroglucin wird durch folgende Gleichung verdeutlicht:

```
     CH3       CO       CH3  +2H2    CH3       CH2       CH3  +H2O
        >C⁄        \C<                  >C⁄       \C<
  H  CH3    |       |   CH3  H       CH3    |       |    CH3
 ...........|.......|........  =            H       H
 HO  +  OC\ |       | /CO  +  OH     +HOOC\           /COOH
            \  C  /                          \   C   /
              / \                               / \
          CH3   CH3                         CH3   CH3
```

Das Ergebnis dieser Untersuchung fasse ich folgendermassen zusammen:

Das von mir früher irrthümlich als secundäres Pentamethylphloroglucin beschriebene Product der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin ist bestimmt secundäres Hexamethylphloroglucin.

Die in Kali löslichen Methylphloroglucine, über welche bisher noch nicht ausreichendes Beobachtungsmaterial vorliegt, werden Gegenstand einer im hiesigen Institute bereits im Gange befindlichen Untersuchung sein.

Studien über Quercetin und seine Derivate

(V. Abhandlung)

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. chem. Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

Rhamnin und Xanthorhamnin.

In meiner Abhandlung über Rhamnetin[1] habe ich bereits erwähnt, dass es mir trotz genauer Einhaltung der Vorschriften von Liebermann und Hörmann[2] nicht immer gelang aus den Kreuzbeeren reines Xanthorhamnin zu erhalten. Die von mir verwendeten Beeren liessen sich nach gütiger Mittheilung des Herrn Dr. Molisch von den bisher verarbeiteten botanisch nicht unterscheiden, und doch erhielt ich bei zwei Portionen Kreuzbeeren von verschiedenen Bezugsquellen ein Glucosid, dessen Aussehen und Verhalten mir nicht recht stimmen wollte mit der Beschreibung, welche Liebermann und Hörmann von Xanthorhamnin geliefert haben. Es schien mir fürs erste nicht krystallisirt und ausserdem war es in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich. Da ich nun anderseits die Eigenschaften des Rhamnetins und Acetylrhamnetins aus eigener Anschauung kannte, habe ich das Glucosid mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die ausgeschiedenen Farbstoffe in bekannter Weise acetylirt.

In beiden Fällen erwies sich das Acetylproduct als nicht identisch mit Acetylrhamnetin. Der Schmelzpunkt lag bei 169—171° (uncorr.), während das Acetylrhamnetin bei 183—185

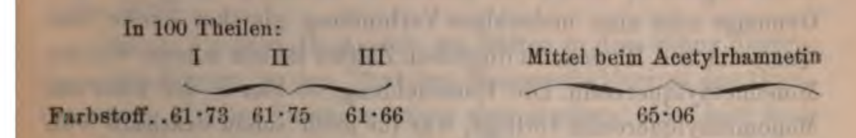
---

[1] Monatshefte f. Chemie, Band IX, S. 548.

[2] Berl. Ber., 1878, S. 1618.

schmilzt. Ausserdem lieferte die Substanz bei der Verseifung nach Liebermann Zahlen, welche beträchtlich von den von mir bei der Zersetzung des Acetylrhamnetins gefundenen abweichen.

I. 3·2150g bei 100° getrocknetes Acetylproduct gaben 1·9848g wiedergewonnenen Farbstoff.
II. 2·8704g bei 100° getrocknetes Acetylproduct gaben 1·7726g wiedergewonnenen Farbstoff.
III. 2·2149g bei 100° getrocknetes Acetylproduct gaben 1·3657g wiedergewonnenen Farbstoff.



In 100 Theilen:

	I	II	III	Mittel beim Acetylrhamnetin
Farbstoff. .	61·73	61·75	61·66	65·06

Durch die Zahlen, welche bei zwei Körpern verschiedener Provenienz und Darstellung erhalten wurden, ist daher als sicher erwiesen anzunehmen, dass hier kein Acetylrhamnetin vorlag und dass demgemäss das Glucosid auch nicht Xanthorhamnin sein konnte, da ja dasselbe ganz glatt Rhamnetin und Isodulcit liefern soll.

In einer früheren Abhandlung habe ich nachgewiesen, dass das Quercetin höchst wahrscheinlich das Moleculargewicht 584 besitzt und dass, dies vorausgesetzt, das Rhamnetin als Dimethylquercetin zu betrachten sei. Das Acetylquercetin enthält dementsprechend zehn Acetylgruppen, während das Acetylrhamnetin deren nur acht besitzen kann. Als weitere Folge dieser Verhältnisse ist dann die beobachtete Thatsache zu betrachten, dass Rhamnetin beim Methyliren Methylquercetin liefert, während beim Äthyliren ein vom Äthylquercetin verschiedenes Product entsteht, und zwar Dimethylhexäthylquercetin.

Die von mir bei der Verseifung des neuen Acetylproductes erhaltenen Zahlen liegen nun aber gerade in der Mitte zwischen den entsprechenden Zahlen des Acetylquercetins und des Acetylrhamnetins. Die nächstliegende Vermuthung ist daher die, dass wir es hier mit der Acetylverbindung eines Monomethylderivates des Quercetins zu thun haben. Damit würde das Ergebniss der Elementaranalyse stimmen, da auch hier die Zahlen zwischen denen des Acetylquercetins und des Acetylrhamnetins liegen.

Diese Vermuthung wird aber ausserdem durch die Methoxylbestimmung bestätigt, welche folgendes Resultat lieferte:

0·6265 g bei 100° getrockneten Acetylproductes gaben 0·1652 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Acetylmonomethylquercetin
CH_3O	3·47	3·18

Mit diesen Daten ist aber die Constitution des Körpers noch nicht aufgeklärt, denn es ist nach dem Obgesagten klar, dass ein Gemenge oder eine moleculare Verbindung gleicher Theile von Quercetin und Rhamnetin dieselben Zahlen liefern müsste wie ein Monomethylquercetin. Die Entscheidung, ob hier in der That ein Monomethylquercetin vorliegt, war für mich schon desshalb von grossem Interesse, weil diese Verbindung mir ein Mittel an die Hand geben würde, das Moleculargewicht des Quercetins ganz sicher zu bestimmen, während meine bisherigen Deductionen in Bezug auf einen Punkt immer noch eines hypothetischen Elementes nicht entbehren konnten.

Diese Frage habe ich durch die Darstellung der Alkylderivate zu entscheiden versucht. Es ist selbstverständlich, dass man in beiden Fällen dasselbe Methylproduct erhalten muss, nämlich Methylquercetin. Dies ist in der That auch der Fall. Ich erhielt ein Product, welches alle Eigenschaften des Methylquercetins besass. Es lieferte auch mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein weisses Acetylderivat, welches constant bei 167—169° C. schmolz und bei der Verseifung nach Liebermann folgende Zahlen lieferte:

2·6953 g bei 100° getrocknetes Acetylderivat lieferte 2·4057 g Methylquercetin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Mittel meiner früheren Zahlen
Methylquercetin	89·25	89·20

Aus diesem Versuche lässt sich nun aber, wie bereits oben erwähnt, die Constitution dieser Verbindung nicht erschliessen, da beide möglichen Fälle dasselbe Resultat ergeben müssen. Hiezu eignet sich das Äthylderivat weit besser. Monomethylquercetin muss ein einheitliches Monomethylheptäthylquercetin

liefern, während sich von der Doppelverbindung ein Gemenge von Äthylquercetin und Äthylrhamnetin erwarten lässt. Ich erhielt ein vollkommen einheitliches bei 100—102° constant schmelzendes Äthylderivat (Äthylquercetin 120—122°; Äthylrhamnetin 108°). Auch das daraus dargestellte Acetylproduct schmolz constant bei 140—142°, während die beiden anderen in Betracht kommenden Schmelzpunkte bei 151—153 respective 155—157° liegen. Das aus dem Acetylderivat durch Verseifung wiedergewonnene Äthylproduct schmolz wieder wie vordem bei 100—102°.

Dieser Versuch lässt sich am besten in dem Sinne deuten, dass der Körper in der That das Monomethylderivat des Quercetins ist. Weitere Versuche haben aber ergeben, dass hier doch eine Verbindung von Quercetin und Rhamnetin vorliegt, und dass die Constanz dieser Schmelzpunkte nur dadurch bewirkt wird, dass auch die Äthylderivate des Quercetins und Rhamnetins eine moleculare Doppelverbindung liefern.

Dies folgt aus der Thatsache, dass sich der aus dem Acetylproduct vom Schmelzpunkt 169° durch Verseifung wieder gewonnene Farbstoff durch Behandeln mit Alkohol in schwer lösliches Rhamnetin und leicht lösliches Quercetin trennen lässt.

10 *g* dieses Farbstoffes wurden viermal mit heissem Alkohol ausgezogen. Die zurückbleibende, schwer lösliche gelbe Substanz wurde in bekannter Weise acetylirt.

Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisirten Acetylproductes lag bei 183—185° und die Verseifung nach Liebermann ergab folgendes Resultat:

2·8072 *g* bei 100° getrocknetes Acetylproduct gaben 1·8321 *g* wiedergewonnenen Farbstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Acetylrhamnetin
Farbstoff	65·26	65·06

Der vom Rhamnetin abfiltrirte Alkohol enthält das Quercetin, welches auf folgendem Wege rein dargestellt und constatirt wurde. Der gesammte Alkohol wurde abdestillirt und der so gewonnene gelbe Farbstoff dreimal aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die ersten Fractionen immer entfernt wurden. So erhielt ich zuletzt eine in Alkohol sehr leicht lösliche Substanz, welche

ein constant bei 191—194° schmelzendes Acetylderivat lieferte. Die bei der Verseifung erhaltenen Zahlen sind folgende:

5·1220 *g* bei 100° getrocknetes Acetylderivat gaben 3·0097 *g* wiedergewonnene Substanz.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Acetylquercetin
Farbstoff	58·76	58·62

Zum Überfluss habe ich noch dieses Product durch Darstellung des 233—235° schmelzenden Bromderivates mit Quercetin identificirt.

Durch diesen Versuch ist die Natur dieser Substanz als moleculare Verbindung von Quercetin und Rhamnetin vollkommen aufgeklärt. Selbstverständlich habe ich auch versucht, dieselbe aus den Bestandtheilen wieder herzustellen. Dies gelang auch, aber es ist zu bemerken, dass die künstlich hergestellte Verbindung mir zersetzlicher zu sein schien als die natürliche. So erhielt ich beim Acetyliren gleicher Gewichtstheile von Rhamnetin und Quercetin ein Acetylderivat, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 169—172° schmolz, während die entsprechende Verbindung aus den Beeren den Schmelzpunkt 169—171° besass. Weitere zwei Umkrystallisirungen erhöhten den Schmelzpunkt um 3°, eine Erscheinung, die ich bei der natürlichen Doppelverbindung nicht beobachten konnte. Dasselbe gilt vom Acetyläthylderivat. Gleiche Mengen von Acetyläthylrhamnetin und Acetyläthylquercetin aus absolutem Alkohol umkrystallisirt gaben ein Product, welches ganz homogen aussieht und bei 142—143° schmilzt. Stimmt nun dieser Schmelzpunkt einerseits gut mit dem oben erwähnten (141—142°) überein, so wird derselbe andererseits wieder durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhöht. Dreimal umkrystallisirt, besass die Verbindung den Schmelzpunkt 145—146°.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen habe ich auch Kreuzbeeren verarbeitet, welche direct und ziemlich leicht krystallisirtes Xanthorhamnin lieferten. Dieses Glucosid gab mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, einen Farbstoff, welcher ohne w[illegible] Behandlung direct Acetylrhamnetin vom Schmelzpun[illegible] lieferte.

Auch die bei der Verseifung nach Liebermann erhaltenen Zahlen stimmten ganz gut mit denen des Acetylrhamnetins überein. Ich erhielt bei zwei Sorten Beeren 65·32% und 64·97%, während das Acetylrhamnetin im Mittel 65·06% liefert.

Die Kreuzbeeren enthalten daher entweder das Glucosid des Rhamnetins oder eine lose moleculare Verbindung eines Glucosids des Quercetins und Rhamnetins. Es ist daher ganz begreiflich, dass ich aus allen Beeren durch Behandeln mit Alkohol reines Rhamnetin darstellen konnte. Ausserdem erscheint uns jetzt so manche differirende Angabe anderer Forscher in einem ganz neuen Licht. So behauptet beispielsweise Schützenberger,[1] dass die Kreuzbeeren zwei Glucoside (α und β-Rhamnin) enthalten und dass diese beiden Glucoside zwei Farbstoffe (α und β-Rhamnetin) liefern. Diese beiden Glucoside unterscheiden sich hauptsächlich durch die Farbstoffe, welche man aus ihnen erhalten kann. α-Rhamnetin ist nach Schützenberger in Alkohol sehr schwer löslich, während sich β-Rhamnetin darin sehr leicht löst. Die Beobachtang erklärt sich am ungezwungensten, wenn man das α-Rhamnetin mit Rhamnetin, das β-Rhamnetin hingegen mit Quercetin identisch annimmt.

Was nun die Nomenclatur dieser Verbindungen betrifft, so herrscht in dieser Beziehung ein wahres Chaos, indem jeder Forscher neue Namen in die Literatur eingeführt hat. Da nun jetzt die Verhältnisse hier wenigstens insoweit geklärt sind, als ich das Rhamnetin auf das Quercetin zurückführen konnte, möchte ich mir zur endgiltigen Feststellung der Namen folgenden Vorschlag erlauben. Dem eigentlichen Glucosid des Rhamnetins will ich den Namen beilegen, welchen zuletzt Liebermann und Hörmann für dasselbe gebraucht haben, Xanthorhamnin. Die Doppelverbindung aber möchte ich Rhamnin benennen. Bei der Zersetzung mittelst verdünnter Schwefelsäure würde demnach Xanthorhamnin nur Rhamnetin liefern, während man aus Rhamin ein Product erhält, welches sich durch Behandeln mit Alkohol in Rhamnetin und Quercetin trennen lässt.

Zum Schluss möchte ich noch eines Umstandes gedenken, durch den man sich die Darstellung des Rhamnins, sowie des Xanthorhamnins bedeutend erleichtern kann. Bis jetzt wurden

[1] Chem. Centralbl. 1868, S. 806.

immer die zerstossenen Beeren mit Alkohol extrahirt und man war daher gezwungen, zur Extraction grössere Quantitäten in Arbeit zu nehmen. Dies kann man wenigstens, was die Extraction betrifft, umgehen. Wenn man nämlich die Beeren anstatt sie zu zerstossen, vorsichtig in einer Reibschale zerquetscht und sie dann auf ein ziemlich engmaschiges Sieb wirft, so fällt fast die gesammte Menge des Glucosids durch, während im Sieb die Samenhüllen in der Regel noch ganz unversehrt zurückbleiben. Auf diese Weise hat man anstatt eines Kilo immer nur gegen 100*g* dieses feinen Pulvers zu extrahiren und ich habe mich sowohl beim Rhamnin als auch beim Xanthorhamnin überzeugt, dass durch diese Abkürzung des Verfahrens die Ausbeute an Glucosiden nicht schlechter wird. Es ist dies begreiflich, da der Sitz der Glucoside im eingetrockneten Fruchtfleisch der Beeren sich befindet.

Zur Kenntniss des Hämatoporphyrins und des Bilirubins

von

M. Nencki und A. Rotschy in Bern.

Die Raoult'sche Methode der Moleculargewichtsbestimmung ist eine wesentliche Bereicherung der chemischen Untersuchungsmethoden und ist geeignet, vermöge ihrer Einfachheit und Eleganz die bisher üblichen Dampfdichtebestimmungen zu ersetzen. Namentlich in der biologischen Chemie konnte man erwarten, dass sie von besonderem Nutzen sein wird, da die meisten Stoffe des Thier- und Pflanzenkörpers bei ihrer Zersetzbarkeit und hohem Moleculargewicht für die Dampfdichtebestimmung sich nicht eignen. Vor kurzem hat der Eine von uns, gemeinschaftlich mit N. Sieber[1] gezeigt, dass das Hämatoporphyrin nach der Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ zusammengesetzt, und somit dem Bilirubin, falls die ältere Formel von Städeler der wahren Zusammensetzung entspricht, isomer ist. Maly, der sich viel mit Untersuchungen der Gallenfarbstoffe beschäftigte, hat auf Grund seiner Analysen des Tribrombilirubins, des Biliverdins, und des Urobilins die Städeler'sche Formel des Bilirubins verdoppelt, und es ist kein Zweifel, dass aus der Formel $C_{32}H_{36}N_4O_6$ die Bildung der genannten Producte sich einfacher erklären lässt. Wir hofften die Frage der Isomerie des Hämatoporphyrins und des Bilirubins mittelst der Raoult'schen Methode entscheiden zu können. Zu dem Zwecke haben wir Hämatoporphyrin nach dem früher beschriebenen Verfahren dargestellt, mit der kleinen Abänderung, dass nach dem Eintragen der Häminkrystalle in den mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig die Flüssigkeit

[1] Diese Berichte, Bd. 97, Jahrg. 1888.

nicht sofort, sondern erst nach 24 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das Hämin löst sich dann vollständig auf und es findet keine Verharzung statt. Aus dem zweimal umkrystallisirten salzsauren Salze wurde durch Fällung mit essigsaurem Natron das freie Hämatoporphyrin dargestellt und im Vacuum getrocknet.

Das Bilirubin hatte Herr Professor Maly, der sich lebhaft für unsere Versuche interessirte, die Güte uns zu übersenden. Wir erhielten von ihm 3*g* amorphes, nach der Vorschrift von Städeler dargestelltes Bilirubin und 1*g* in völlig homogenen, rhombischen Prismen krystallisirtes Product, das vor dem Gebrauch bei 110° getrocknet wurde.

Die erhaltenen Zahlen und die daraus nach der Formel $M = \frac{T. P. 100}{E. D.}$ berechneten Moleculargewichte veranschaulicht folgende Zusammenstellung:

Substanz in	Grammen $= P$	Lösungsmittel in	Grammen $= C$	Die Constante $= T$	Depression $= D$	Moleculargewicht $= M$	
						gefunden	berechnet
Hämatoporphyrin	0·4360	Eisessig	102·5	39	0·05°	331	f. $C_{16}H_{18}N_2O_3$ 286
"	0·0697	Phenol	16·7	76	0·14°	226	
"	0·0633	"	12·3	76	0·12°	325	
"	0·0700	"	14·2	76	0·13°	288	f. $C_{32}H_{36}N_4O_6$ 572
Bilirubin	0·0365	Ethylenbromid	98·7	118	0·03°	145·5	
"	0·0910	"	101·7	118	0·07°	150	
"	0·0210	Phenol	15·7	76	0·08°	127	
"	0·0552	"	15·7	76	0·07°	235	
"	0·0041	"	16·9	76	0·03°	61·4	
"	0·0583	"	16·9	76	0·09°	230	
"	0·0587	"	16·5	76	0·095	286	
"	0·0168	"	15·6	76	0·06	136·4	

Die Hauptschwierigkeit, der wir bei diesen Bestimmungen begegneten, lag in der geringen Löslichkeit der beiden Farbstoffe in den Lösungsmitteln, die hier in Betracht kommen konnten. Die Erniedrigung der Erstarrungspunkte betrug hier nicht Zehntel, sondern Hundertel eines Grades. Es erklärt sich desshalb, dass trotz der grössten Sorgfalt in der Ausführung, die z. B. für das Hämatoporphyrin gefundenen, Werthe zwischen 226 und 325 schwanken. Änderungen von $\pm$ 0·01° T. geben für das Moleculargewicht eine Differenz von $\mp$30. Temperaturdifferenzen zwischen dem Krystallisationsgefäss und der umgebenden Luft müssen auf das möglichste Minimum reducirt werden. Vergleichbar sind immerhin nur solche Erstarrungspunkte, die absolut unter gleichen Bedingungen erhalten wurden. Die angewendeten Lösungsmittel waren nicht von gleichem Werthe. Bei Eisessig und Phenol muss der Apparat wegen der hygroskopischen Eigenschaften der beiden Körper möglichst luftdicht schliessen. Da es in unserem Fall nothwendig war, den Erstarrungspunkt genau auf ein Hundertel zu bestimmen, so war es öfters 20 mal und mehr nöthig die Bestimmung auszuführen, um fünf bis sechs identische Zahlen zu erhalten. Lösungsmittel dagegen, wie Ethylenbromid oder Benzol krystallisiren stets bis auf 0·01° T. genau gleich. Trotzdem ist Phenol für die Raoult'sche Methode von besonderem Werthe, vor Allem wegen seines grossen Auflösungsvermögens, sodann wegen seines Schmelzpunktes und der Leichtigkeit, es in chemisch reinem Zustande billig zu erhalten. Mit dem kleinen Apparate von Beckmann und Eykmann[1] erhält man schon mit etwa 15*g* Phenol und entsprechend kleiner Menge Substanz ganz gut stimmende Zahlen.

In Ethylenbromid, Benzol und Nitrobenzol ist das Hämatoporphyrin nur spurenweise löslich. Viel leichter in Eisessig, doch begegneten wir hier dem Übelstande, dass das Hämatoporphyrin durch dieses Lösungsmittel chemisch verändert wird. Wir bemerkten nämlich, dass die eisessigsaure Lösung des Farbstoffes, die uns zur Bestimmung des Moleculargewichtes diente, nach einigen Tagen sich trübte und einen geringen Bodensatz absetzte. Genauere Untersuchung ergab, dass dieser Bodensatz

[1] Zeitsch. f. physik. Chemie, Bd. II, H. 12, 1888, S. 964.

aus braunrothen, rhombischen, sehr kleinen Krystallen bestand, welche unter dem Mikroskope, ähnlich dem zuerst von Virchow in Blutextravasaten gefundenen Hämatoidin waren. Die Krystalle hatten aber alle Eigenschaften des bis jetzt nur in amorphem Zustande bekannten Anhydrid des Hämatoporphyrins, das durch Auflösen von Hämin oder Hämatin in concentrirter Schwefelsäure entsteht und nach den früheren Analysen nach der Formel $C_{32}H_{34}N_4O_5$ zusammengesetzt ist. Sie waren nur spurenweise in Alkohol und verdünnter Salzsäure löslich, leicht löslich dagegen in Alkalien. Die Lösungen spektroscopisch untersucht, zeigten die Absorptionsbänder des Hämatoporphyrins. In Eisessig gelöstes und in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrtes Hämatoporphyrin verwandelt sich allmälig in diese Krystalle, die wir so in grösserer Menge darzustellen, und zu analysiren beabsichtigen. Wahrscheinlich ist das in Eisessig etwas zu hoch gefundene Moleculargewicht — 331 statt 286 — durch die Bildung des Anhydrids bedingt. Die in Phenol erhaltenen Zahlen liegen innerhalb ziemlich weiter Grenzen, immerhin geht doch aus denselben sicher hervor, dass die einfache Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ und nicht die verdoppelte $C_{32}H_{36}N_4O_6$ dem Hämatoporphyrin zukommt.

Das Bilirubin ist in Benzol und Nitrobenzol nur wenig löslich. Eisessig war nicht anwendbar, da Bilirubin darin gelöst, sich an der Luft rasch oxydirt und grün färbt. Eine gesättigte Lösung des Farbstoffes in Ethylenbromid, die nicht einmal $0 \cdot 1\%$ davon enthielt, nämlich $0 \cdot 091 g$ in $101 \cdot 7 g$ des Lösungsmittels ergab uns die Zahl $M = 150$, also annähernd nur das halbe Moleculargewicht der einfachsten Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3 . M = 286$. Ebenfalls das halbe Moleculargewicht erhielten wir in einer noch verdünnteren Ethylenbromid- und etwa in $0 \cdot 1\%$ Phenollösungen. Ist die Phenollösung noch verdünnter, so werden noch niedrigere Zahlen erhalten. Eine gesättigte Lösung des Bilirubins in Phenol enthält etwa $0 \cdot 4\%$ des Farbstoffes und erst bei einem Gehalte von $0 \cdot 3\%$—$0 \cdot 4\%$, entsprechend einem Molekül Bilirubin in tausend Molekülen Phenol gelöst, ergaben uns die Bestimmungen der Formel $C_{16}C_{18}N_2O_3$ entsprechende Werthe. Jedenfalls sprechen die mit dem Bilirubin erhaltenen Resultate zu Gunsten der einfachen Formel von Städeler $C_{16}H_{18}N_2O_3$. Wie man sieht, sind die nicht ganz scharfen Zahlen unserer Versuche durch die

Schwerlöslichkeit und leichte Zersetzbarkeit der beiden Farbstoffe bedingt; sie genügen aber, um zu entscheiden, ob die aus den Analysen abgeleitete einfachste Formel die richtige ist. Es ist zu erwarten, dass andere Substanzen des Thierkörpers, wie z. B. Cholesterin, Cholalsäure, Glykogen u. s. w., die beständiger und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, präcisere Resultate liefern werden.

Bekanntlich fand Maly, dass Bilirubin mit Natriumamalgam in Urobilin übergeführt wird. Ein ganz ähnlicher Farbstoff wird aus Hämatoporphyrin durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder Eisen und Essigsäure erhalten. Wie jedoch die späteren Untersuchungen ergaben, ist das Urobilin aus Hämatoporphyrin mit dem Urobilin aus Bilirubin nicht identisch.[1] Abgesehen von verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen, ist namentlich das Erstere viel weniger beständig. Die gleiche Umwandlung wie durch nascirenden Wasserstoff erleidet das Hämatoporphyrin theilweise im Organismus. Wir haben die früheren Versuche hierüber wiederholt und einem Kaninchen 2*g* der in Wasser löslichen Natronverbindung des Hämatoporphyrins subcutan injicirt. Der in den nächsten 24 Stunden mit Katheter entnommene alkalische Harn fluorescirte stark grün. Beim Stehen setzte sich daraus ein Sediment ab, das ausser den Kalksalzen noch kleine prismatische braunrothe Krystalle enthielt, die allem Anscheine nach Hämatoporphyrinnatron waren. Durch Ausziehen des angesäuerten Harnes mit Amylalkohol konnten wir daraus neben unverändertem Hämatoporphyrin auch das daraus entstandene Urobilin isoliren. Der Harn enthielt kein Eiweiss, wie überhaupt das Thier keine Intoxicationserscheinungen zeigte, und gesund blieb.

Beim Übergang von Urobilin in Harn in pathologischen Fällen haben wir demnach zu unterscheiden, ob dasselbe vom Gallen- oder Blutfarbstoff abstammt und dürfte das Urobilin des Harns nicht immer dasselbe sein. Die Annahme ist gerechtfertigt, dass in allen den Fällen, wo Blut im lebendigen Körper aus den Gefässen in das umgebende Gewebe austritt, also bei allen Hämorrhagien, das in den Harn übergehende Urobilin hämatogenen Ursprungs ist; während das im Harn bei Leber-

[1] Vgl. Nencki u. Sieber, Archiv f. exp. Path. u. Pharmak., Bd. 24, S. 443.

affectionen auftretende Urobilin aus dem Gallenfarbstoff entstehen dürfte. Um Urobilin im Harne oder pathologischen Flüssigkeiten nachzuweisen verfahren wir folgenderweise: 10 bis 20 cm^3 Harn werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und mit 5 bis 10 cm^3 Amylalkohol gelinde geschüttelt. Starkes Schütteln ist nicht rathsam da sich sonst Schaum bildet von welchen die obere, amylalkoholische Schicht sich nur schwer trennt. Die klare amylalkoholische Schicht, die den Farbstoff enthält, wird abgegossen und spectroskopisch untersucht. Zur völligen Sicherheit wird die Lösung mit einigen Tropfen Chlorzinklösung versetzt (1 *g* $ZnCl_2$ in 100 *g* stark ammoniakhaltigen, absoluten Alkohol — die etwa eintretende Trübung wird durch Zusatz von Alkohol und Filtration entfernt —), worauf bei geringsten Spuren von Urobilin die schöne grüne Fluoressenz auftritt.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. VII. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XVI. SITZUNG VOM 4. JULI 1889.

Der Secretär legt den eben erschienenen 53. Band der Denkschriften, ferner das Heft V (Mai 1889) der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer in Wien übersendet zwei Arbeiten, u. zw.:

1. Eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Assistenten Edmund Ehrlich, betitelt: „Oxydation der *o*-Zimmtcarbonsäure."
2. Eine von M. Gläser und Th. Morawski in Bielitz ausgeführte Untersuchung, betitelt: „Über die Einwirkung von Bleihyperoxyd auf einige organische Substanzen in alkalischer Lösung."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Untersuchungen über die Entstehung der Harnsäure im Säugethier-Organismus", von Prof. Dr. J. Horbaczewski in Prag.
2. „Über die Hypothese, welche der Poisson'schen Theorie des Schiffsmagnetismus zu Grunde liegt", von Prof. Vincenz v. Giaxa in Lussinpiccolo.
3. „Über eine Verallgemeinerung des Fermat'schen Satzes," von Dr. Max Mandl in Wien.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor a. d. k. k. Lehrer-Bildungsanstalt in Linz, übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Zur Systematik der Gallmilben."

Der Secretär legt einen für die Denkschriften bestimmten Aufsatz von E. Naumann und M. Neumayr: „Zur Geologie und Paläontologie Japans," vor.

Das w. M., Herr Professor Wiesner, überreicht eine in Gemeinschaft mit Herrn Dr. H. Molisch im pflanzen-physiologischen Institute der k. k. Wiener Universität ausgeführte Arbeit über den Durchgang der Gase durch die Pflanzen.

Das w. M. Hofrath Prof. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Fritz Fuchs: „Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Kohlensäure nach dem Volum".

Der Vorsitzende, Herr Prof. J. Stefan, überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere."

Herr Prof. Dr. Franz Toula von der k. k. technischen Hochschule in Wien überreicht eine am Institute der Lehrkanzel für Mineralogie und Geologie der genannten Hochschule, von seinem Assistenten Herrn August Rosiwal ausgeführte Arbeit, welche den Titel trägt: „Zur Kenntniss der krystallinischen Gesteine des centralen Balkan".

Herr Josef Popper überreicht eine Abhandlung: „Über die Vorausberechnung der Verbrennungs- oder Bildungswärme bei Knallgas und anderen Gasgemengen".

Herr Dr. S. Zeisel überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. Von I. Herzig und S. Zeisel. (IV. Mittheilung.) Desmotrope Bromtetrāthylphloroglucine."

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über Dithiocarbonsäure des Resorcins und Pyrogallols."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Cialdi Alessandro, Sul moto ondoso del mare e su le correnti di esso, specialmente su quelle littorali. Roma, 1886; 8°. (Eingesendet von Herrn Marquis Anatole de Caligny)

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Kohlensäure nach dem Volume,

von

Dr. Fritz Fuchs.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

Die volumetrische Bestimmung der Kohlensäure nach den jetzt gebräuchlichen Methoden leidet an dem Fehler, dass ein Theil der entwickelten Kohlensäure von der (Salz-) Säure absorbirt wird. Die Bestimmung dieses Fehlers stösst insoferne auf grosse Schwierigkeiten, als die Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit nebst andern Factoren wesentlich von der Beschaffenheit der Gasschichte abhängt, welche sich über der Flüssigkeit befindet. Letztere ist nun bei allen jetzt gebräuchlichen Methoden ein Gemisch von Kohlensäure und Luft, das seine Zusammensetzung fortwährend ändert, so dass sich der Einfluss dieser Fehlerquelle theoretisch gar nicht berechnen und auch experimentell nur innerhalb weiter Grenzen (und unvollkommen) bestimmen lässt.

Ich habe, um diese Fehlerquelle zu vermeiden, das Princip der übersättigten Lösungen in Anwendung gebracht.

Die saure Lösung, welche zur Entwicklung dient, ist mit Kohlensäure gesättigt, die Gasschicht über der Flüssigkeit ist ebenfalls reine Kohlensäure, so dass die Absorption überschüssiger Kohlensäure durch die Flüssigkeit von vornherein als ausgeschlossen erscheint.

Der Apparat, den ich zur Bestimmung verwende, ist mit kleinen Abänderungen derselbe, den ich zur Bestimmung der Basicität von Säuren benütze; nur das Gasentwicklungsrohr *B* ist entsprechend der grösseren Menge des entwickelten Gases grösser dimensionirt und entsprechend geformt.

Ich kann desshalb auf die Tafel, welche der Abhandlung Monatsh. f. Chem. 1888, pag. 1132 beigegeben ist, verweisen.

Gang der Analyse.

Man füllt das Fläschchen *A* mit verdünnter Salzsäure (1:1 bis 1:3) und leitet einige Zeit Kohlensäure ein. Man kann statt Kohlensäure einzuleiten, etwas doppelt kohlensaures Natron in die Lösung werfen und so die Kohlensäure im Apparate selbst entwickeln. Man verschliesst sodann mit einem Kork und lässt das Fläschchen einige Zeit (eine Viertelstunde) an dem Orte stehen, wo man die Bestimmung vornehmen will.

Es wird sodann durch das Gasentwicklungsrohr *B* circa fünf Minuten lang ein Strom trockener Luft durchgeleitet.

Die fein zerriebene Substanz (circa $0 \cdot 2 g$ bis $0 \cdot 3 g$) wird in dem Fläschchen gewogen und in den Kautschukstöpsel von unten eingeführt (so dass Glasstab und Fläschchen einander berühren).

Man verschliesst (lässt einige Minuten stehen, bis sich die durch das Anfassen erwärmten Stellen abgekühlt haben), senkt den Apparat, bis das Capillarrohr unter den Wasserspiegel kömmt, stülpt die gefüllte Messröhre darüber und beginnt mit dem Versuche; durch Hinabdrücken des Glasstabes wird das Fläschchen mit Substanz zum Hinabfallen gebracht.

Man bringt auf gleiches Niveau und liest die gefundenen Kubikcentimeter ab.

Berechnung:

$$G = \frac{V(b-w)}{760\,(1+0 \cdot 00366\,t)}\, 0 \cdot 001 \cdot 966,$$

G = Gewicht der gefundenen Kohlensäure,
V = abgelesenes Volum,
b = Barometerstand,

w = die der Temperatur t entsprechende Tension des Wasserdampfes.

0·001·966 g Gewicht eines Kubikcentimeters Kohlensäure bei 0° C. und 760 mm Druck.

Belege:

I. 0·1913 g Calciumcarbonat entwickelten bei einem Druck $b = 743\cdot9$ mm und einer Temperatur $t = 22\cdot5°$ C. an Kohlensäure $V = 49$ cm^3; gefunden 44·2 % Kohlensäure (berechnet 44 %).

II. 0·2217 g Calciumcarbonat entwickelten bei einem Drucke $b = 750\cdot6$ mm und einer Temperatur $t = 18°$ C. an Kohlensäure $V = 55$ cm^3 gefunden 44·2 % Kohlensäure.

III. 0·2058 g Calciumcarbonat entwickelten bei einem Druck $b = 750\cdot6$ mm und einer Temperatur $t = 18\cdot5°$ C. an Kohlensäure $V = 51$ cm^3 gefunden $44\cdot0_7$ % Kohlensäure.

IV. 0·1930 g Calciumcarbonat entwickelten bei einem Druck $b = 753\cdot9$ und einer Temperatur $t = 17°$ C. an Kohlensäure $V = 47\cdot3$ cm^3 gefunden 44·1 % Kohlensäure.

V. 0·1832 g Bariumcarbonat entwickelten bei einem Druck $b = 745\cdot9$ mm und einer Temperatur $t = 22°$ C. an Kohlensäure $V = 25\cdot5$ cm^3 gefunden $24\cdot1_7$ % Kohlensäure (berechnet 24·3 %).

Will man einen zweiten, dritten und weitere Versuche machen, so hat man nur nöthig vor jedem folgenden Versuche das Gasentwicklungsrohr B mit frischer Luft zu füllen.

In der Berechnung kommt nur die Tension des Wasserdampfes vor, die aus einer Tabelle zu entnehmen ist. Ich habe, um jedwede Tabelle zu vermeiden, statt eines trockenen Luftstromes einen mit Wasserdampf schon gesättigten, durch das Rohr B geleitet und lege zu diesem Zwecke eine Waschflasche mit Wasser (oder ganz verdünnter Kalilauge) vor. Das Wasser, das zu diesem Versuche verwendet wird, soll womöglich Zimmertemperatur haben.

In der Berechnung entfällt dann die Tension des Wasserdampfes.

Man kann die Ablesungen am Barometer und Thermometer vermeiden, wenn man eine Vorbestimmung mit Substanz von bekanntem Kohlensäuregehalt macht und die gefundenen Kubikcentimeter bei den folgenden Versuchen vergleichsweise in Rechnung zieht.

Der Apparat wird von J. Rohrbeck's Nachfolgern in Wien verfertigt.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

(Mit 2 Textfiguren)

von

J. Herzig und S. Zeisel.

(IV. Mittheilung.)

Desmotrope Bromtetráthylphloroglucine.

In unserer zweiten unter obigem Haupttitel veröffentlichten Mittheilung[1] haben wir gezeigt, dass Tetráthylphloroglucin in alkoholischer Lösung sich momentan und in der Kälte mit äquimolecularen Mengen Brom umsetzt, von welchem nach dem Zusatze von Wasser sich die Hälfte als Bromwasserstoffsäure vorfindet. Die Reaction scheint daher nach der Gleichung $C_6H_2(C_2H_5)_4O_3 + Br_2 = C_6HBr(C_2H_5)_4O_3 + HBr$ zu verlaufen. Die Zusammensetzung des zu erwartenden Monobromtetráthylphloroglucins wurde zwar damals noch nicht ermittelt, jedoch festgestellt, dass die Menge des gebildeten Bromproductes genau jener Quantität entsprach, welche sich für einfach gebromtes Tetráthylphloroglucin berechnet. Dadurch war die Bildung dieser Verbindung fast bewiesen. Es stellte sich indess schon zu jener Zeit heraus, dass dieses Reactionsproduct nicht einheitlich war, sondern sich durch fractionirte Krystallisation in zwei Componenten von erheblich verschiedenem Schmelzpunkte und auch sonst abweichenden Eigenschaften zerlegen liess.

Wenn, wie es den Anschein hatte, hier wirklich zwei isomere Bromtetráthylphloroglucine vorlagen, dann knüpfte sich

[1] Monatsh. f. Chemie, IX. 882.

an die weitere Untersuchung derselben ein erhöhtes theoretisches Interesse. Wir haben uns daher mit diesen Körpern eingehender beschäftigen zu müssen geglaubt und theilen in vorliegender Abhandlung die hierbei gemachten Beobachtungen mit nebst einigen theoretischen Betrachtungen, zu welchen sie Anlass bieten.

α- und β-Bromtetrâthylphloroglucin.

Bezüglich der Darstellung des Gemisches der beiden Bromverbindungen haben wir dem bereits in der citirten Abhandlung Gesagten nur mehr wenig hinzuzufügen.

Es ist nothwendig die Einwirkung des Broms sich in absolut alkoholischer Lösung vollziehen zu lassen, weil sonst auch Dibromtetrâthylphloroglucin entsteht, und zwar in um so grösserer Menge, je wässeriger der Alkohol ist. Wird diese Bedingung eingehalten, dann weicht die Menge des bis zur beginnenden Gelbfärbung verbrauchten Broms von der zur Bildung des Monobromproductes erforderlichen kaum ab, und besitzt auch das nach vollendeter Einwirkung durch Wasserzusatz gefällte rohe Product ohne weiteres die Zusammensetzung des Monobromides, wie nachfolgende Zahlen zeigen.

0·53790 vacuumtrockener Substanz lieferten mit Kalk geglüht 0·3224 *g* Ag Br

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}BrO_3$
Br	25·52	25·23

Das Product, dem die analysirte Probe entnommen war, schmolz zwischen 85° und 120° C. Mit Rücksicht auf einen später hervortretenden Umstand ist es nicht überflüssig zu bemerken, dass diese Substanz, welche durch diese Art des Schmelzens sich als Gemenge documentirte, im Ganzen nur kurze Zeit in Alkohol gelöst war, bevor sie durch Wasser gefällt, gewaschen und auf Thonplatten getrocknet wurde.

Zum Umkrystallisiren und zur Trennung dies ductes in seine Gemengtheile haben wir bei wi

stellungen die Anwendung warmen Petroläthers (Sp. 60—90° C) zweckmässiger gefunden als die des früher von uns benützten Chloroforms.[1] Aus der warmen, nöthigenfalls durch Destillation eingeengten Petrolätherlösung schieden sich während des Erkaltens vorerst grosse derbe Krystalle aus — α-Bromtetráthylphloroglucin —, später Gemenge von diesen mit kleinen nadelförmigen Gebilden und schliesslich blos Krystallnädelchen — β-Bromteträthylphloroglucin.

Die verschiedenartigen Krystalle der Mischfractionen wurden mechanisch gesondert und vereinigt mit den entsprechenden reineren Anschüssen noch so oft aus demselben Lösungsmittel[2] umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb.

Für alle mit der α-Verbindung ausgeführten Versuche wurden nur ausgesuchte Krystalle verwendet. Bei dem Isomeren, wo dies nicht thunlich war, bildete der constante Schmelzpunkt das Kriterium der Reinheit.

Das α-Bromteträthylphloroglucin schmolz schliesslich bei 85—88° C, die β-Verbindung bei 115—118°.

Die Gleichheit der Zusammensetzung folgt aus nachfolgenden Analysen.

α-Bromteträthylphloroglucin.

I. a.[3] 0·2778 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5389 *g* CO_2 und 0·1702 *g* H_2O.

II. a. 0·4823 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten vermittelst des Kalkverfahrens 0·2827 *g* AgBr.

III. b. 0·3045 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5917 *g* CO_2 und 0·1882 *g* H_2O.

---

[1] Dabei war, wie aus dem später Gesagten hervorgehen wird, die Umwandlung eines grossen Theiles des höher schmelzenden Bromids in das niedrigerschmelzende nicht zu umgehen.

[2] D. h. aus Petroläther. Indess wurden zum Umkrystallisiren der derben Krystalle die flüchtigsten, zum Reinigen der in Nädelchen krystallisirenden Substanz die höhersiedenden Antheile unseres Petroläthers verwendet, wie sie beim Einengen der Lösungen am Destillirapparate successive erhalten wurden.

[3] Die Buchstaben a und b bezeichnen Producte verschiedener Darstellung.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{21}BrO_3$
	Ia.	IIa.	IIIb.	
C	52·90	—	52·99	52·99
H	6·80	—	6·86	6·62
Br	—	24·97	—	25·23

β-Bromtetrāthylphloroglucin

0·3251 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·6309 *g* CO_2 und 0·1943 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}BrO_3$
C	52·92	52·99
H	6·63	6·62

Die beiden Isomeren sind farblose Körper, wie wir gesehen haben, deutlich unterschieden durch ihren Schmelzpunkt, ihre Krystallform und ihre Löslichkeit in Chloroform und Benzin. Die α-Verbindung ist die schwerer lösliche. Im Übrigen werden beide leicht gelöst von Alkohol und Äther; beide werden von Lösungen ätzender Alkalien schon in der Kälte aufgenommen, aber, wie wir weiter unten zeigen werden, bloss die β-Verbindung ohne weitergehende Veränderung, d. h. in Form der zugehörigen Metallverbindungen.

Herr Dr. J. Hockauf am mineralogischen Museum des Herrn Prof. Schrauf an der hiesigen Universität hatte die Güte die krystallographische Untersuchung des α-Bromtetrāthylphloroglucins sowie einiger anderer in dieser Abhandlung beschriebener Verbindungen durchzuführen. Es ist uns eine angenehme Pflicht, Ihm an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Er theilt uns über die Krystalle des α-Bromtetrāthylphloroglucins Folgendes mit:

„Krystalle 1—2 *mm* lang, halbdurchsichtig, glasglänzend bis matt; sie ähneln in der äusseren Form einem pyramidalen Trapezoeder. Die Messungen erg

grosse Annäherung an das quadratische System, doch kann der Krystall den gefundenen Winkelwerthen gemäss für trimetrisch, eventuell sogar für monosymmetrisch angesehen werden. Zur goniometrischen Bestimmung wurden mehrere gut entwickelte Krystalle genommen, an denen die Formen m (110), d (101) und c (001) entwickelt sind und nebenan die Flächen $p(111)$, $\beta_1(29\,\overline{29},1)$, $\beta_2(95,\bar{9}\bar{5},10)$, ω $(100,\overline{100},106)$ auftreten.

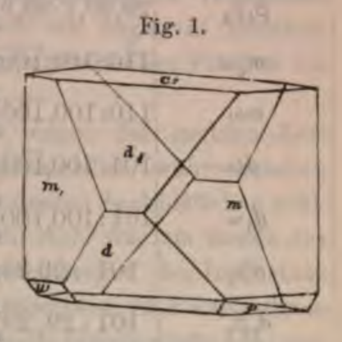


Fig. 1.

In nachfolgender Tabelle sind die Resultate der gerechneten und gemessenen Winkelwerte zusammengestellt, wobei nur zu erwähnen, dass die gemessenen Winkel Mittelwerte aus den Messungen mehrerer Krystalle sind.

		Rechnung:	Messung:
c_1m_1	$00\bar{1}:1\bar{1}0$	90°	90° 3′
mm_1	$110:1\bar{1}0$	90° 10′	90° 10′
m_1m_2	$1\bar{1}0:\bar{1}\bar{1}0$	89° 50′	89° 52′
dd_1	$101:10\bar{1}$	72° 14′	72° 14′
d_1d_2	$10\bar{1}:\bar{1}0\bar{1}$	107° 46′	107° 51′
c_1d_1	$00\bar{1}:10\bar{1}$	53° 53′	54° 11′
md	$110:101$	55° 13′	54° 54′
md_1	$110:10\bar{1}$	55° 13′	55° 21′
m_1d_3	$1\bar{1}0:\bar{1}01$	124° 47′	125° 1′
mp	$110:111$	27° 15′	26° 10′ circa
dp	$101:111$	39° 1′	39° circa
$c_1\beta_1$	$00\bar{1}:29,\overline{29},1$	91°	

		Rechnung:	Messung:
$c_1\beta_2$	$00\bar{1}:96,\overline{96},10$	93° 6′	93° 56′ circa
$\beta_1\beta_2$	$29,\overline{29},1:95,\overline{95},10$	2° 6′	2° 6′
$m_1\omega$	$1\bar{1}0:100,\overline{100},106$	28° 41′	28° 41′
$m\omega$	$110:100,\overline{100},106$	90° 9′	90° 9′
$d\omega$	$101:100,\overline{100},106$	38° 26′	38° 30′
$d_1\omega$	$10\bar{1}:100,\overline{100},106$	77° 26′	77° 16′
$d\beta_1$	$101:29,\overline{29},1$	54° 30′	
$d_1\beta_1$	$10\bar{1}:29,\overline{29},1$	55° 57′	56° 6′
$d\beta_2$	$101:95,\overline{95},10$	53° 2′	53° 11′
$d_1\beta_2$	$10\bar{1}:95,\overline{95},10$	57° 28′	57° 3′

Bei der Annahme $110:1\bar{1}0 = 90°\ 10'$, $101:10\bar{1} = 72°\ 14'$ resultirt das Axenverhältniss $a:b:c = 1\cdot0029:1:1\cdot3749$.

Beim Vergleich der Winkeltabelle zeigt sich, dass wir mehrere Flächen mit hohen Indices haben, welche in der Nähe von m_1 $(1\bar{1}0)$ gelegen, anfangs die Deutung des Krystalles erschwerten. So wurde bei einem Krystalle gefunden:

$$m\ d = 58°\ 31'$$
$$m_1\ d = 54°\ 44'$$
$$m_1\ d_1 = 58°\ 5'$$
$$m\ d_1 = 54°\ 34'$$

Bei Zugrundelegung vorstehender Werte könnte man die Idee einer trapezoëdrischen Hemiëdrie annehmen, müsste aber in dem tetragonal aufgefassten Krystalle $m = \infty P \infty$, $d = mPn$ (m, n nahe gleich 1) setzen. Unter dieser Voraussetzung und wenn c (001) : (111) = 53° 53′ gesetzt wird, dann erhalten wir das tetragonale Axenverhältniss $a:a:c = 1:1:0\cdot9678$. Ein ganz ähnliches Axenverhältniss haben mehrere tetragonal krystallisirende Substanzen mit Circularpolarisation, wie kohlensaures Guanidin ($a:a:c = 1:1:0\cdot9910$) und

Biacetylphenolphtaleïn; denn das Axenverhältniss von letzterem $a:a:c = 1:1:1\cdot3593$ zeigt die grösste Ähnlichkeit mit dem oben gefundenen Axenverhältnisse unserer Substanz. Diese Annäherung der Krystalle an die circularpolarisirenden liess anfangs trapezoëdrische Hemiëdrie und Circularpolarisation vermuthen. Die Prüfung auf letztere ergab jedoch ein negatives Resultat. Daher wurden auch die scheinbar trapezoëdrischen Flächen als vicinale Flächen berechnet.

Spaltung ist vorhanden, indess wegen der leichten Zersplitterung der Substanz nicht gut nachweisbar, wahrscheinlich nach d_1 $(10\bar{1})$. Unter dem Mikroskope liessen Spaltblättchen zahlreiche farbige Ringe und das Austreten einer Axe am Rande des Gesichtsfeldes erkennen; leider konnten wegen der Inconstanz der Substanz keine Schliffe angefertigt werden. Im Polarisationsapparate zeigten die Splitterchen lebhafte Interferenzfarben; eingebettet in Canadabalsam gaben sie die Erscheinung nicht besser eher das Gegentheil. Beim Erwärmen auf dem Objectträger schmolz die Substanz, krystallisirte beim Erkalten und zeigte dieselben brennenden Interferenzfarben."

Die β-Verbindung konnten wir nicht in einer zur krystallographischen Untersuchung geeigneten Form erhalten.

Die beiden Körper können sehr leicht nach beiden Richtungen in einander umgewandelt werden. Es genügt die α-Verbindung selbst sehr kurze Zeit in kalter Kali- oder Natronlauge oder Ammoniak gelöst stehen zu lassen, um auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure eine Fällung des β-Bromids vom Schmelzpunkte 115—118° C zu erhalten. Daraus folgt ohneweiteres, dass die später zu beschreibende Kalium- und Natriumverbindung des Bromteträthylphloroglucins der β-Form angehört.

Indess ist die β-Modification nicht unter allen Umständen die beständigere. Als wir reines β-Bromid in Eisessig oder in mässig verdünnter Essigsäure gelöst längere Zeit — bis zu 3 Tagen — in der Kälte stehen liessen, wurde durch Wasserzusatz ein Gemenge von α- und β-Verbindung gefällt. Rascher vollzieht sich diese theilweise Umwandlung des hochschmelzenden in das niedrigschmelzende Product durch die genannten Lösungsmittel beim Erhitzen. Selbst vollkommen indifferente Lösungsmittel, wie absoluter Alkohol und Petroläther führen zu demselben Ziele. Ja

es scheint sogar, dass das Benzin, gewiss die allerindifferenteste Substanz, die man sich nur denken kann, sich zur Umwandlung der α-Verbindung in ihr Isomeres am besten eignet.[1]

Durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Kali und Benzin konnten wir eine grössere Menge α-Bromtetrāthylphloroglucin in β-Product und dieses zurück in die α-Verbindung umwandeln.

10*g* ausgesuchter Krystalle der α-Substanz vom Schmelzpunkte 85—88° lieferten in überschüssiger Kalilauge gelöst und wieder durch Säure ausgefällt, 10*g* der bei 115—118° schmelzenden Verbindung. Diese 10*g* β-Bromid gaben in warmem Benzin gelöst beim Erkalten vorerst bloss derbe Krystalle der α-Verbindung, dann Krystallisationen, in welchen neben diesen auch Nadeln des hochschmelzenden Bromids zu bemerken waren, und erst die letzten Mutterlaugen schieden vorwiegend β-Verbindung aus. Wir erhielten so 8*g* vollkommen reinen α-Bromids, welches durch den Schmelzpunkt und von Herrn Dr. Hockauf auch durch die Krystallmessung als solches erkannt wurde. Der Versuch wurde mit demselben Erfolge mehreremale wiederholt.

Man könnte vielleicht daran denken, dass die Differenz im Schmelzpunkte und in der Krystallform beider Modificationen etwa durch gebundenes Lösungsmittel hervorgerufen sei, so dass die getrockneten Verbindungen nicht bloss von gleicher Zusammensetzung, sondern sogar ganz identisch seien. Diese Annahme ist jedoch vollständig unzulässig. Abgesehen davon, dass die α-Verbindung sich aus den verschiedenartigsten Lösungsmitteln immer mit gleichen Eigenschaften behaftet ausscheidet, dass wir beim Auflösen von 10*g* aus Benzin ausgeschiedenen α-Bromids in Kalilauge keine Spur von Kohlenwasserstoff bemerken konnten, haben wir uns auch besonders überzeugt, dass jeder der beiden Verbindungen ihr charakteristischer Schmelzpunkt auch nach sorgfältiger Trocknung zukömmt.

β-Bromtetrāthylphloroglucinnatrium.

β-Bromid wurde in einem geringen Überschusse reiner, aus Metall bereiteter Natronlauge gelöst und noch so viel von ersterem

[1] Es scheint, dass Temperaturverhältnisse oder die Zusammensetzung des Petroläthers hierbei eine Rolle spielen. Sonst hätten wir das β-Bromid aus minderflüchtigem Petroläther nicht umkrystallisiren können.

hinzugefügt, dass die alkalische Reaction verschwand. Der Überschuss des freien Bromproductes wurde durch Ausschütteln mit Äther entfernt und die wässerige Lösung des gebildeten Salzes bis zur Krystallisation eingedampft. Die Verbindung wurde so in langen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln gewonnen.

Die Analyse ergab einen Natriumgehalt, der mit dem von der Formel $C_{14}H_{20}BrO_3Na$ geforderten genügend übereinstimmte.

0·5718 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·1132 *g* Na_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}BrO_3Na$
Na	6·41	6·76

β-Bromtetrāthylphloroglucinkalium

wurde analog der vorhergehenden Verbindung dargestellt, welcher es in äusserem Ansehen und Löslichkeit sehr ähnlich ist.

0·5377 *g* bei 100° C getrockneter Substanz lieferten 0·1327 *g* K_2SO_4.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}BrO_3$
K	11·07	10·95

Durch Fällung einer wässerigen Lösung der beschriebenen Natriumverbindung mit Silbernitrat wurde ein farbloses, krystallinisches, in Wasser und in Alkohol sehr schwer lösliches Silbersalz gewonnen, welches jedoch nicht weiter untersucht wurde.

Durch die Existenz dieser Metallverbindungen ist festgestellt, dass das β-Bromid, von dem sie ja deriviren, ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthält. Es lässt sich aber auch zeigen, dass dieser substituirbare Wasserstoff in der β-Verbindung in Form eines Hydroxyls vorhanden ist, denn wir konnten ein durch alkoholische Kalilauge momentan schon in der Kälte zu β-Bromid verseifbares, einfach acetylirtes Bromtetrāthylphloro-

glucin darstellen, und zwar ein und dasselbe, gleichgiltig ob wir vom α- oder β-Producte ausgingen.

Acetylproduct aus α-Bromtetrathylphloroglucin.

α-Bromid wurde mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und die Reactionsmasse nach dem Erkalten in Wasser eingetragen. Nach etwa 24 Stunden konnte die Flüssigkeit von dem krystallinisch erstarrten bräunlich gefärbten Acetylproducte getrennt werden.

Die Verbindung schmolz im rohen Zustande, im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet bei 65—67°, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, bei 66—68° C. Die Substanz besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{20}BrO_3(C_2H_3O)$.

0·4484 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten nach dem Kalkverfahren 0·2316 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}BrO_3(OC_2H_3)$
Br	21·97	22·28

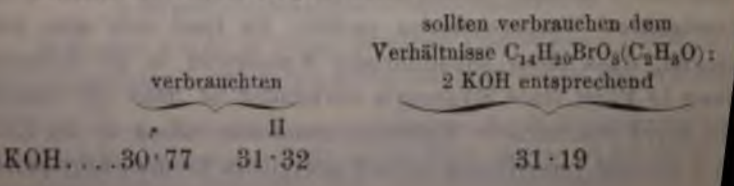
Ebenso befriedigend fiel die Acetylbestimmung vermittelst Verseifung mit alkoholischem Kali aus.

I. 0·6935 *g* vacuumtrockener Substanz verbrauchten zur vollständigen Verseifung 23·9 *g* alkoholischer Lauge, welche im Cubikcentimeter 0·00893 *g* KOH enthielt.

II. 0·6443 *g* vacuumtrockener Substanz verbrauchten zur vollständigen Verseifung 22·6 *cm* derselben Lauge.

Bei beiden Bestimmungen wurde Phenolphtalein als Indicator und Wasserbadhitze angewendet.

100 Theile des Acetylproductes



	verbrauchten I	verbrauchten II	sollten verbrauchen dem Verhältnisse $C_{14}H_{20}BrO_3(C_2H_3O)$: 2 KOH entsprechend
KOH	30·77	31·32	31·19

Nach vollendeter Titration wurde in beiden Fällen mit Chlorwasserstoff angesäuert, stark mit Wasser verdünnt und das Verseifungsproduct mit Äther ausgeschüttelt. Die Substanz, die der Äther hinterliess, schmolz bei 115—118° C, war demnach β-Bromtetrāthylphloroglucin.

Bezüglich der krystallographischen Untersuchug des aus dem α-Bromid dargestellten Acetylproductes theilt uns Herr Dr. Hockauf Folgendes mit:

„Krystalle 4—20 *mm* lang, dünn säulenförmig, glashell, durchsichtig. In der Prismenzone treten krystallographisch messbare Flächen auf; das Prisma selbst ist sechsseitig. Nichtsdestoweniger ergaben sich aber in der Mehrzahl der Fälle grosse Differenzen zwischen den gemessenen Winkeln wegen der hypoparallelen Anlagerung von kleinen Säulchen an einen grösseren Krystall, so dass das scheinbare Krystallindividuum schilfartig gestreift aussieht.

Messungen wurden ermöglicht durch die ausgezeichnete Spaltfläche nach a (100); infolgedessen konnten die zusammengehörenden Messungen vereinigt und die früher schwer zu deutenden Flächen orientirt werden. Von Flächen in der Prismenzone treten a (100), $a_1(\bar{1}00)$ und vier symmetrisch liegende $m(110)$ Flächen auf. Untergeordnet kommt gelegentlich eine Fläche (210) vor. Messungen dieser Zone sind:

		Gemessen:
$a\ m_1$	$(100)(110) =$	59° 27′
$m_1 m_2$	$(110)(\bar{1}10) =$	60° 41′
$m_4\ a$	$(1\bar{1}0)(100) =$	59° 30′
$a\ m_3$	$(100)(\bar{1}\bar{1}0) =$	120° 40′
$a\ m_2$	$(100)(\bar{1}10) =$	120° 8′
$m_2 m_3$	$(\bar{1}10)(\bar{1}\bar{1}0) =$	119° 12′

Daraus folgt mittlerer Wert für (100)(110) = 59° 31′.

Ausser der vollkommenen Spaltung nach 100 zeigen die Krystalle eine unvollkommene nach der Basisfläche (001), nach welcher auch die Krystalle leicht mit muscheligem Bruche abbrechen. Die Fläche c (001) lässt nur Schimmerbeobachtungen zu; diese ergeben 86° 41′. Man würde im Einklange mit den nachfolgenden optischen Angaben auf monoklines System schliessen.

Axenverhältnis $a:b:c = 1\cdot70:1:x$.
$\eta = 93° 19'$.

Die dritte Coordinatenaxe lässt sich nicht genau bestimmen, weil weder domatische noch pyramidale Flächen an den Krystallen dieser Substanz in messbaren Gestalten auftreten. Unter dem Materiale waren nur 2—3 Individuen, an denen ganz undeutlich entwickelte, rauhe, scheinbar pyramidale Abstumpfungen sichtbar waren, deren Neigung gegen die Prismenfläche circa 70° betrug.

Natürliche Spaltstücke nach 001 zeigen einen etwas geneigten Axenaustritt, so dass der Winkel der Bisectrix gegen die Verticale ungefähr 5° beträgt. Der Axenwinkel ist in Luft unter dem Mikroskope wahrzunehmen, beträgt circa 50°, zeigt sehr schwache Dispersion, $\rho > v$. Die Dispersion der Axenebene ist wenig markant. Die Axenebene liegt parallel der Spaltfläche 100; Doppelbrechung schwach, Charakter derselben positiv. Auf der Spaltfläche (100) ist die Hauptschwingung vertical, auch auf der Prismenfläche zeigt sich keine besondere Differenz."

Acetylproduct aus β-Bromteträthylphloroglucin.

In derselben Weise wie sein Isomeres acetylirt, lieferte das β-Bromid ein Acetylproduct, welches roh bei 62—64°, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 66—69° C schmolz. Auch die Krystallform ist von der des Acetylproductes aus dem α-Bromid nicht verschieden, wie aus folgender Mittheilung des Herrn Dr. Hockauf ersichtlich ist:

„Die Krystalle sind gelblich, in der äusseren Form, den Winkelwerten und der Spaltung den Krystallen von Substanz I (d. h. vom Acetylproducte aus α-Bromid) analog; Lage der Auslöschung auf der *a* und *m* Fläche null; Axenaustritt konnte nicht beobachtet werden."

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0·2426 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·4729 *g* CO_2 und 0·1477 *g* H_2O.

II. 0·5421 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten nach dem Kalkverfahren 0·2826 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{20}BrO_3(GC_2H_3)$
I	I	II	
C	53·17	—	53·48
H	6·76	—	6·41
Br	—	22·18	22·28

Das α- und das β-Bromid liefern somit unzweifelhaft ein und dasselbe Acetylproduct.

Da uns bereits bekannt war, dass die α-Verbindung durch überschüssige Kalilauge rasch in das β-Product umgewandelt wird, war es nicht ausgeschlossen, dass das Acetylbromteträthylphloroglucin der α-Form angehöre und bei der Verseifung auch wirklich vorerst das entsprechende Bromid gebild wird, welches aber durch den Überschuss vom Kali isomerisirt wird. Wir haben daher die Verseifung auch mit ungenügender Menge Kali in der Kälte durchgeführt, erhielten aber auch hier nur das β-Bromid als Verseifungsproduct.

Eine alkoholische Lösung von 4 *g* der Acetylverbindung wurden unter fortwährendem Umschütteln allmälig mit 65 cm^3 alkoholischer Kalilauge statt der zur vollständigen Verseifung berechneten 134 cm^3 versetzt. Die Flüssigkeit nahm während der Operation niemals, auch nicht vorübergehend, alkalische Reaction an, sie reagirte zum Schlusse sogar schwach sauer. Auf Wasserzusatz wurde der Geruch von Essigäther bemerkbar und erfolgte eine reichliche krystallinische Ausscheidung, die sich durch den Schmelzpunkt 65—69° C als unverändertes Acetylproduct erwies. Das Filtrat dieser Fällung lieferte auf Zusatz von Salzsäure Bromteträthylphloroglucin vom Schmelzpunkte 115—118°.

Die angewandte Menge Kali hätte hinreichen können, um fast das ganze Acetylproduct zu verseifen, wenn der Process entweder nach Gleichung I oder II, oder nach beiden zugleich verlaufen wäre

$$C_{14}H_{20}BrO_3(OC_2H_3) + KOH = C_{14}H_{21}BrO_3 + C_2H_3O_2K \ldots\ldots I$$
$$C_{14}H_{20}BrO_3(OC_2H_3) + KOH = C_{14}H_{20}BrO_3K + C_2H_4O_2 \ldots\ldots II$$

Da aber etwa die Hälfte des Acetylproductes unverändert blieb, dürfte die Verseifung des umgesetzten Antheiles hauptsächlich nach Gleichung III vor sich gegangen sein.

$$C_{14}H_{20}BrO_3(OC_2H_3) + 2KOH = C_{14}H_{20}BrO_3K + C_2H_3O_2K + H_2O \ldots\ldots\ldots III$$

Doch deutet das Auftreten von freier Essigsäure, beziehungsweise von Essigäther darauf hin, dass daneben in geringem Betrage auch der Proces II zur Geltung kam oder der Process I, dieser aber nur unter der weiteren Annahme, dass eine weitere Umsetzung im Sinne der Gleichung IV stattfand.

$$C_{14}H_{21}BrO_3 + C_2H_3O_2K = C_{14}H_{20}BrO_3K + C_2H_4O_2 \ldots\ldots IV$$

Wie dem auch immer sei, gewiss ist, dass das auch bei unvollständiger Verseifung des Acetylbromteträthylphloroglucins gebildete Bromteträthylphloroglucin nur als Kaliumverbindung erhalten wird, von welcher wir bereits wissen, dass sie der β-Form angehört, auch dann wenn sie sich aus dem α-Bromid gebildet hat. Wir verkennen nicht, dass der Schluss, das Acetylproduct wäre Acetyl-β-Bromid, weil es nur zu β-Bromid verseift werden kann, durch diesen Umstand seinen nöthigenden Charakter verliert.

Wir sprechen das Acetylproduct nichtsdestoweniger als β Verbindung an, weil durch seine so ausserordentlich leicht stattfindende Verseifung nachgewiesen ist, dass es der Essigester einer hydroxylhältigen Muttersubstanz ist, und weil auch das β-Bromteträthylphloroglucinkalium und die ihm entsprechenden anderen Metallverbindungen von einer Hydroxylverbindung deriviren. Dies wurde uns durch das Studium der Einwirkung von Jodäthyl und von Bromäthyl auf diese Metallverbindungen klar. Diese Reaction verläuft nun allerdings nichts weniger als glatt. Soweit aber eine Äthylirung stattfindet, führt sie ausschliesslich zur Bildung von Äthoxylverbindungen.

Einwirkungen von Jodäthyl auf β-Bromteträthylphloroglucinkalium.

Die Kaliumverbindung wurde in alkoholischer Lösung mit einem Überschusse von Jodäthyl 3 Stunden am Rückflusskühler

gekocht, die Reactionsmasse nach Entfernung des Alkohols und überschüssigen Jodäthyls mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, der, vorerst wiederholt mit verdünnter Lauge, schliesslich mit Wasser gewaschen und verdunstet, eine prachtvoll krystallisirende Substanz, jedoch nur in geringer Menge, hinterliess, die sich als Äthyläther des Monojodtetrāthylphloroglucins erwies.

Das Hauptproduct der Einwirkung des Jodäthyls befand sich in den alkalischen Waschwässern des Äthers und konnte durch Ansäuern und Ausäthern gewonnen werden; es war nichts anderes als vollkommen bromfreies Teträthylphloroglucin. Es schmolz nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 210—212° C und zeigte sich auch in Krystallform und Zusammensetzung mit dem bereits bekannten vierfach äthylirten Phloroglucin identisch.[1]

0·2964 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·7644 *g* CO_2 und 0·2503 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_3$
C	70·34	70·58
H	9·38	9·34

Monojodteträthylphloroglucinäthyläther.

Die Jodverbindung schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 51—53° C, in einem anderen Falle bei 51—52° C. Die Analyse derselben lieferte folgende Werthe:

I. 0·1826 *g* vaccuumtrockener Substanz lieferten bei der Aethoxylbestimmung 0·1096 *g* Ag J.

II. 0·3932 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Natriumcarbonat geglüht 0·2370 *g* Ag J, welches durch Erhitzen im Chlorstrome auf seine Reinheit geprüft wurde.

[1] Berichtigung: „Bei der Angabe der krystallographischen Constanten des Teträthylphloroglucins habe ich irrthümlich den Winkel β" — 62° 22′ angegeben, es soll heissen 180° — 62° 22′ = 117° 38′.

Köchlin".

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{20}JO_2(OC_2H_5)$
	I	II	
O_2CH_5	11·49	—	11·48
J	—	32·56	32·39

Die krystallographische Untersuchung dieses Jodid's wurde von Herrn Dr. Hockauf ausgeführt; er theilt uns darüber mit:

„Krystalle 2—3 *mm* lang, gelblich, durchscheinend. Äusserer Habitus monosymmetrisch. Die Messung an mehreren Krystallen ergab aber, dass die Substanz asymmetrisch ist. Die Flächen m_1 $(\bar{3}10)$, M_1 $(\bar{3}\bar{1}0)$, p $(\bar{3}13)$, c (001), c_1 $(00\bar{1})$ sind gut entwickelt, gaben schwache, aber sichtbare Signale, während die Fläche b (010) einen treppenartigen, napfförmigen Bau zeigte, b_1 $(0\bar{1}0)$, aber matt war. An der Unterseite scheint an einzelnen Krystallen ausser der Fläche p_1 $(3\bar{1}\bar{3})$ noch eine Pyramidenfläche π $(31\bar{3})$ aufzutreten, doch war sie zu rauh, um Messungen zu gestatten. In folgender Tabelle sind die Winkelwerthe, gefunden an einem ziemlich gut entwickelten Krystalle, zusammengestellt:

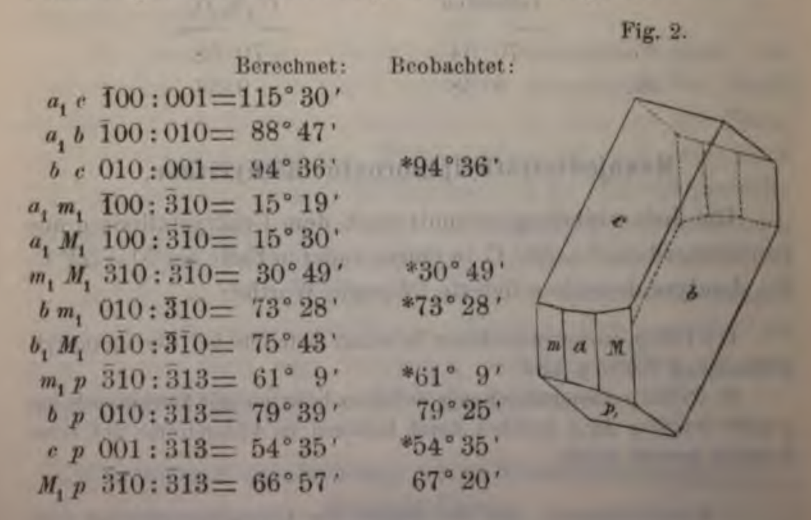


Fig. 2.

		Berechnet:	Beobachtet:
$a_1\,c$	$\bar{1}00:001=$	115° 30′	
$a_1\,b$	$\bar{1}00:010=$	88° 47′	
$b\,c$	$010:001=$	94° 36′	*94° 36′
$a_1\,m_1$	$\bar{1}00:\bar{3}10=$	15° 19′	
$a_1\,M_1$	$\bar{1}00:\bar{3}\bar{1}0=$	15° 30′	
$m_1\,M_1$	$\bar{3}10:\bar{3}\bar{1}0=$	30° 49′	*30° 49′
$b\,m_1$	$010:\bar{3}10=$	73° 28′	*73° 28′
$b_1\,M_1$	$0\bar{1}0:\bar{3}\bar{1}0=$	75° 43′	
$m_1\,p$	$\bar{3}10:\bar{3}13=$	61° 9′	*61° 9′
$b\,p$	$010:\bar{3}13=$	79° 39′	79° 25′
$c\,p$	$001:\bar{3}13=$	54° 35′	*54° 35′
$M_1\,p$	$\bar{3}\bar{1}0:\bar{3}13=$	66° 57′	67° 20′

Das Axenverhältniss

$$a:b:c = 1:1\cdot0941:0\cdot8947;$$

Die Axenwinkel

$$\xi = 85° 29'$$
$$\eta = 115° 30'$$
$$\zeta = 90° 52'$$

Muschlicher Bruch nach der p ($\bar{3}13$) Fläche, doppelbrechend, Bruchblättchen zeigen Andeutungen eines Axenbildes. Lage der Auslöschung auf b (010) zur Combinationskante $b/c = 47$, zur Combinationskante $b/M = 19°$."

Die Bildung der Jodverbindung erfolgt unzweifelhaft, indem vorerst entstandener Äthyläther des Bromteträthylphloroglucins sich mit dem bereits gebildeten Jodkalium umsetzt. Man könnte im Zweifel sein, ob nicht diese Substitution von Brom durch Jod schon vor der Äthylirung stattfindet. Dagegen spricht, dass die Kaliumverbindung, in alkoholischer Lösung mit einem Überschusse von Jodkalium 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, vollkommen unverändert blieb. Nach Entfernung des Alkohols konnte aus der zurückbleibenden Masse durch Aufnehmen in Wasser, Ansäuern, Ausschütteln mit Äther u. s. w. fast das ganze in Form der Kaliumverbindung verwendete β-Bromid vom Schmelzpunkte 115—118 wiedergewonnen werden.

Die Reduction des Bromids zu Teträthylphloroglucin darf als eine Wirkung der Jodwasserstoffsäure angesehen werden, welche beim Erhitzen des überschüssigen Jodäthyls mit dem zur Lösung benützten Alhohol entstanden war. Beweis dessen gelang es uns festzustellen, dass diese Reduction auch stattfindet beim Kochen des freien Bromids sowohl mit Alkohol und Jodäthyl als auch mit Jodwasserstoffsäure. In beiden Fällen erfolgte die Rückbildung des Teträthylphloroglucins fast quantitativ und konnte die Äthylverbindung durch Schmelzpunkt und Krystallform vollkommen sicher nachgewiesen werden.

Als wir Jodäthyl auf eine alkoholische Lösung der Kaliumverbindung des Bromids in der Kälte einwirken liessen, war von einer Reduction zu Teträthylphloroglucin nichts zu bemerken. Es hatte sich nach dreiwöchentlichem Stehen eine geringe Menge des Äthyläthers des Jodteträthylphloroglucins gebildet, während die Hauptmenge des Bromids, beziehungsweise der Kaliumverbindung, unverändert blieb.

Bei mehrwöchentlichem Stehen von überschüssigem Jodäthyl in alkoholischer Lösung mit Bromteträthylphloroglucinsilber, wobei zeitweilig umgeschüttelt wurde, blieb ein grosser Theil der Silberverbindung unverändert, ein weit kleinerer war in Teträthylphloroglucin und ein noch geringerer Antheil in den mehrfach erwähnten jodhältigen Äthyläther übergegangen.

Unsere Versuche, zum Äthyläther des β-Bromteträthylphloroglucins zu gelangen, indem wir statt Jodäthyl Bromäthyl anwandten, waren von keinem Erfolge begleitet. Entweder erfolgte gar keine Einwirkung, wie bei mehrwöchentlichem Stehenlassen einer alkoholischen Bromäthyllösung mit der Silberverbindung in der Kälte, oder es bildete sich Teträthylphloroglucin neben dessen Äthyläther, wie beim Erhitzen von Bromäthyl mit dem Bromid und Kali in alkoholischer Lösung. Diese Bildungsweise des Teträthylphloroglucins ist so auffällig, dass wir uns genöthigt sehen, auf diesen Versuch näher einzugehen.

Die in Alkohol gelöste Kaliumverbindung wurde unter mehrmaligem abwechselnden Zusatze eines grossen Überschusses von Äthylbromid und einer diesem äquivalenten Menge Kali am Rückflusskühler gekocht. In bekannter Weise konnte eine geringe Menge eines in Kali unlöslichen Öles, in welchem nur ein unwesentlicher Bromgehalt nachgewiesen werden konnte und ein in Kali lösliches bromfreies krystallinisches Product isolirt werden. Letzteres erwies sich als Teträthylphloroglucin, ersteres besass beiläufig die Zusammensetzung des — vielleicht mit Spuren von $C_{14}H_{20}BrO_2(OC_2H_5)$ verunreinigten — Äthyläthers des Teträthylphloroglucins, den wir bereits früher einmal beschrieben haben.

0·3228 *g* des vacuumtrockenen, dicklichen Öles gaben mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0·8262 *g* CO_2 und 0·2385 *grm* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}O_2(OC_2H_5)$
C	69·80	72·18
H	8·21	9·77

Reduction der beiden Bromide zu Tetrāthylphloroglucin.

Die Zugehörigkeit des β-Bromids zum bekannten Tetrāthylphloroglucin vom Schmelzpunkte 210—212° war durch die vorerwähnten Rückbildungen dieser Verbindung aus jener zwar genügend erwiesen, nichtsdestoweniger schien es uns wichtig, beide Bromide mit demselben, und zwar einem gelinden Reductionsmittel, derart zu behandeln, dass Umlagerungen möglichst ausgeschlossen schienen, um zu sehen, ob nicht zwei verschiedene, eventuell leicht in einander überführbare Tetrāthylphloroglucine entstehen. Zu diesem Behufe wurde jedes der beiden Bromide in der 70fachen Menge 90procentiger Essigsäure in der Kälte gelöst und nach Zusatz der vierfachen Menge feiner, mit Platinchlorid angeätzter Zinkspäne mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, hierauf vom Zink abgegossen, dieses mit Essigsäure nachgewaschen und das Reactionsproduct aus der essigsauren Lösung durch Zusatz von viel Wasser ausgefällt. Dasselbe schmolz beidemale nach Umkrystalliren aus Alkohol bei 210—212°, war demnach das schon bekannte Tetrāthylphloroglucin, dem es auch in Bezug auf das Aussehen der Krystalle vollkommen glich.

Durch Reduction des α- sowohl, wie des β-Bromids entsteht also nur ein Tetrāthylphloroglucin, und zwar dasselbe, aus dem die Isomeren durch Einwirkung von Brom gebildet wurden.

Einwirkung von Brom auf die beiden Bromtetrāthylphloroglucine.

Von einer absolut alkoholischen Lösung der isomeren Bromide wird Brom entweder gar nicht oder nur in sehr geringer Menge entfärbt. Hingegen wirkt das Halogen auf eine wässerig alkoholische Lösung derselben momentan und in der Kälte ein nach der Gleichung

$$C_{14}H_{21}BrO_3 + Br_2 = C_{14}H_{20}Br_2O_3 + HBr.$$

Darum entsteht von dem Dibromid nichts, wenn die Einwirkung von Brom auf Tetrāthylphloroglucin behufs Darstellung der Monobromide in absolut alkoholischer Lösung erfolgt, und in demselben Verhältnisse mehr, je wässeriger der Alkohol.

Beide Monobromide liefern dasselbe Dibromtetrathylphloroglucin.

Dibromid aus α-Monobromid.

1·7927 *g* reinen α-Bromids wurden in 10 *g* 75procentigen Alkohols gelöst und in die mit Wasser gekühlte Solution Brom eintröpfeln gelassen. Das Brom verschwand rasch und, so lange kein Überschuss davon eingetragen war, vollständig. Nach Verbrauch von 0·8 *g* des Halogens war die Flüssigkeit noch ungefärbt, nach Zusatz von 1 *g* Br bereits intensiv gelb. Obiger Gleichung zu Folge hätten 0·905 *g* Brom verbraucht werden sollen. Durch Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Natriumsulfitlösung (zur Beseitigung des überschüssigen Broms) wurde ein krystallinisches, vollkommen weisses Product gefällt, welches auf dem Saugfilter gewaschen, in lufttrockenem Zustande 2·1904 *g* wog, während die Theorie 2·239 *g* verlangt. Der fünfte Theil des Filtrates vom Dibromid verbrauchte nach Volhard titrirt 14·2 cm^3 $AgNO_3$-Lösung, von der ein Cubikcentimeter 0·00693 *g* Br entsprach. Daraus lässt sich berechnen, dass die Hälfte des im Ganzen verbrauchten Broms sich in diesem Filtrate als Bromwasserstoff vorfand.

Das erhaltene Dibromtetrathylphloroglucin war bereits im rohen Zustande rein. Es schmolz bei 80—82° C. und veränderte den Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nicht. Es bildet farblose platte Nadeln von beträchtlicher Länge.

Die Analyse führte zur Formel $C_{14}H_{20}Br_2O_3$.

0·2768 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·4311 *g* CO_2 und 0·1266 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}Br_2O_3$
C	42·47	42·42
H	5·07	5·0

Dibromid aus β-Monobromid.

0·6632 *g* reinen und trockenen β-Bromids, gelöst in 10 *g* 80procentigen Alkohols, verbrauchten unter Wasserkühlung bromirt bis zur eben eingetretenen Gelbfärbung 0·3488 *g* Br, während die Theorie 0·3378 *g* Br verlangt. Es wurden 0·7828 *g* trockenen Dibromids erhalten, während 0·828 *g* desselben zu erwarten waren. Im Filtrate fanden sich 50·4% des im Ganzen verbrauchten Broms als Bromwasserstoffsäure. Auch dieses Dibromid besass den unveränderlichen Schmelzpunkt 80—82° und glich in seiner äusseren Erscheinung vollkommen dem aus der α-Verbindung dargestellten. Da auch die Analyse dieselbe Zusammensetzung nachwies, kann an der Identität beider Dibromide nicht gezweifelt werden.

0·3812 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·5907 *g* CO_2 und 0·1786 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}Br_2O_3$.
C	42·27	42·42
H	5·20	5·05

Das Dibromtetrāthylphloroglucin soll kein Hydroxyl enthalten. Man müsste denn annehmen, dass das neu eingetretene Bromatom für Wasserstoff einer Äthylgruppe eingetreten ist. Dazu liegt aber kein nöthigender Grund vor. Dem entsprechend verhält sich das Dibromid gegen kalte Natronlauge vollkommen indifferent. Beim Erwärmen erfährt es eine weitergehende Veränderung, über welche später gesprochen werden soll. Auf keinerlei Weise gelingt es eine Metallverbindung und ebensowenig ein Acetylproduct zu erhalten, so dass wohl angenommen werden kann, man habe es in dieser Verbindung mit einem Dibromtetrāthyltriketohexamethylen zu thun. Die Vertheilung der vier Äthylgruppen und der Bromatome bleibt vorläufig unentschieden.

Reduction des Dibromids zu Tetrāthylphloroglucin.

Da die Untersuchung des Dibromids voraussichtlich ein wesentliches Glied in der Reihe von Versuchen bilden wird,

welche wir behufs vollständiger Aufklärung der Constitution des Tetrāthylphloroglucins und der eigenthümlichen Art von Isomerie seiner Monobromide anzustellen gedenken, hielten wir es für nöthig, jeden Zweifel an der engsten Zusammengehörigkeit desselben mit der bromfreien Muttersubstanz von vornherein zu beheben. Zu diesem Zwecke haben wir das Dibromid durch Einwirkung von Zink und Essigsäure in der Kälte ins Tetrāthylphloroglucin zurückzuverwandeln gesucht. Der Ersatz der beiden Bromatome durch Wasserstoff gelang ohne jede Schwierigkeit. Wir verfuhren dabei gerade so wie bei der Reduction der Monobromide.

Das erhaltene Tetrāthylphloroglucin schmolz, zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, bei 209—211° C., und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen.

0·3321 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·8562 *g* CO_2 und 0·2800 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_3$
C	70·31	70·58
H	9·39	9·24

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dibromtetrāthylphloroglucin.

Wir haben vorhin bemerkt, dass es uns, wie vorauszusehen, nicht gelungen ist, ein acetylirtes Dibromid des Tetrāthylphloroglucins darzustellen. Dies bedarf insoferne einer Ergänzung, als es sich gezeigt hat, dass beim Kochen der Bromverbindung mit Essigsäureanhydrid allerdings eine Acetylverbindung entsteht, nur gehört sie nicht dem Dibromid an, sondern ist merkwürdigerweise nichts anderes als Acetylmonobromtetrāthylphloroglucin. Die Bildung dieser Substanz wird nur verständlich, wenn man annimmt, dass das Essigsäureanhydrid Wasserst[illegible] Bromatom des Dibromids umtauscht.

Aus der nachfolgenden Beschreibung unserer einschlägigen Versuche wird hervorgehen, dass dies wirklich der Fall.

I. Versuch.[1] Reines Dibromid wurde dreiviertel Stunden mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht und nach dem Erkalten in viel Wasser eingetragen. Die anfangs ölige Ausscheidung war am nächsten Tage zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrt, die nach dem Trocknen über Kalk und Schwefelsäure den Schmelzpunkt 65—68° besass, der sich durch Umkrystallisiren aus Petroläther nicht änderte. Das ist auch der Schmelzpunkt des schon beschriebenen acetylirten Monobromids. Nachfolgende Analyse zeigt, dass es auch dessen Zusammensetzung besitzt.

0·3237*g* vacuumtrockener Substanz lieferten mit Bleichromat verbrannt 0·6299*g* CO_2 und 0·1840*g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{21}BrO_3(OC_2H_3)$
C	53·07	53·48
H	6·31	6·41

In der vom rohen Acetylproduct abgegossenen Flüssigkeit wurde durch directen Zusatz von Silbernitrat kaum eine Trübung hervorgerufen. Wurde aber das Reagens hinzugesetzt, nachdem dieselbe unter Zusatz von überschüssigem chlorfreien Natriumcarbonat einige Zeit gekocht und mit HNO_3 angesäuert worden war, dann entstand eine beträchtliche Fällung von Bromsilber — ein Beweis für die Anwesenheit einer bromorganischen Verbindung in dieser Lösung.

II. Versuch.[2] 12·3495*g* trockenen Dibromids wurden mit 100*g* Essigsäureanhydrid dreiviertel Stunden am Rückfluss-

[1] Das für diesen Versuch verwendete Dibromid wurde durch Schmelzpunktbestimmung und Analyse auf seine Reinheit besonders geprüft. Sm. 80—82°, C 42·77%, H 5·20% statt der berechneten C 42·42% und H 5·05%.

[2] Das zu diesem Versuche dienende Dibromid schmolz bei 80—82° und enthielt 40·19% Br statt der berechneten 40·40%. Es war demnach rein.

kühler gekocht und im Übrigen bei der Aufarbeitung verfahren wie im Versuch I. Das Rohproduct vom Schmelzpunkte 66—68° wurde auf einem tarirten Filter gesammelt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und vacuumtrocken gewogen. Sein Gewicht betrug 10·975 *g*, während vom Acetylproducte des Monobromids 11·195 *g* zu erwarten waren. Das Filtrat des Rohproductes sammt dem Waschwasser wurde auf 1 *l* gebracht und zum zehnten Theile derselben Silbernitrat hinzugefügt. Es entstand nur eine sehr geringe Trübung. Ein zweites Zehntel wurde mit einem Überschusse chlorfreier Natronlauge 3 Stunden gekocht, hierauf mit Salpetersäure angesäuert und Silbernitrat hinzugefügt. Dadurch wurden nun 0·5221 *g* AgBr gefällt gegenüber den 0·5861 *g* AgBr, welche hätten erhalten werden sollen, wenn die Hälfte des in 0·1 × 12·3495 *g* Dibromid enthaltenen Broms in Form einer organischen, durch Lauge zersetzbaren Bromverbindung ins Filtrat übergegangen wäre.

Das gewonnene Acetylproduct wurde durch alkoholische Kalilauge zu β-Monobromtetráthylphloroglucin vom Schmelzpunkte 115—118° verseift, welches die dieser Verbindung zukommende Zusammensetzung besass.

0·4195 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten nach dem Kalkverfahren 0·2469 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{20}BrO_3(OC_2H_3)$
Br	25·04	25·23

Unsere Bemühungen, in den uns noch verbliebenen 800 *cm*³ des Filtrates vom rohen Acetylproducte die darin nach unserer Vermuthung enthaltene Monobromessigsäure in Form der Glycolsäure nachzuweisen, schlugen, wahrscheinlich in Folge der sehr grossen Menge von Essigsäure, die daneben vorhanden war, fehl. Zum Nachweise der Bromessigsäure war daher ein weiterer Versuch nöthig geworden.

III. Versuch. Nachdem sich gezeigt hatte, das
und Essigsäureanhydrid im Verhältnisse von 1

2 Mol. des anderen, 5 Stunden im Ölbade am Rückflusskühler auf 140—150° erhitzt, kaum aufeinander eingewirkt hatten[1], wurde das Dibromid mit etwas mehr als dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid (1 Mol. : 4 Mol.) 8 Stunden im Ölbade auf derselben Temperatur erhalten. Die Reactionsmasse wurde der Destillation im Vacuum vorerst aus dem Wasserbade unterworfen. Was bis 60° C. überging, war nur in seinen höchst siedenden Antheilen schwach bromhältig. Es war dieses Destillat wohl nichts anderes als ein Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid, verunreinigt mit kleinen Mengen bromhaltiger Verbindungen.

Der bis dahin erhaltene dickliche Destillationsrückstand, der noch einen starken, an Acetanhydrid erinnernden Geruch besass, wurde durch Einwerfen eines Krystallfragmentes der Brom-Acetylverbindung theilweise zum Erstarren gebracht und das Filtrat der Ausscheidung wieder in stark luftverdünntem Raume aus dem Ölbade destillirt. Nun ging von etwa 80—120° C. eine farblose, wie Essigsäureanhydrid riechende Flüssigkeit über, ohne dass das Thermometer während dieses Intervalles einen Stillstand zeigte. Dieses Destillat war stark bromhältig. Eine kleine Menge davon mit Wasser zusammengebracht, sank darin als ein schweres Öl unter, das sich im Verlaufe einiger Zeit allmählig löste. Die wässerige Lösung hinterliess nach dem Verdunsten über Schwefelsäure eine bromhältige krystallinische Säure — wahrscheinlich Bromessigsäure. Die Hauptmenge des Destillates wurde mit etwa dem gleichen Volumen absoluten Alkohols zusammengebracht. Dabei trat freiwillige Erwärmung ein. Das Gemisch nahm den Geruch von Essigäther an mit einer scharfen, zu Thränen reizenden Nuance. Nach öfterem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium destillirte unter gewöhnlichen Drucke der grössere Theil bei 74—76° über, bestand demnach aus Essigäther, während, abgesehen von

---

[1] Wir bemerkten bei dieser Gelegenheit das Auftreten einer kleinen Menge freien Broms. Dies war der Anlass zu der weiteren Beobachtung, dass das Dibromid beim blossen Erhitzen für sich auf 150° freies Brom entstehen lässt und gleichzeitig in einer Untersuchung unzugängliche Producte umgewandelt wird.

kleineren Zwischenfractionen, der Rest zwischen 155—160 C. überging. Der Siedepunkt des Bromessigsäureäthylesters liegt nach Perkin und Duppa bei 159°.

Auch der Bromgehalt entsprach, allerdings nicht vollkommen genau, dieser Verbindung.

0·2980 *g* Substanz verbrauchten mit Kalk geglüht und nach Volhard titrirt, 19·82 *cm*³ Silberlösung, von welcher ein Cubikcentimeter 0·00693 *g* Br entsprach, enthielten also 0·1373 *g* Br.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7BrO_2$
Br	46·08	47·90

Der etwas zu geringe Bromgehalt mag auf Rechnung der bei gewöhnlichem Drucke ausgeführten Destillation zu setzen sein, bei welcher geringe, aber doch deutlich bemerkbare Bromwasserstoffbildung constatirt wurde.

Die Menge des Bromessigäthers blieb weit hinter der erwarteten zurück. Über den Verbleib der noch fehlenden Menge Brom gibt vielleicht die Wahrnehmung Aufschluss, dass der dunkel gefärbte Rückstand der zweiten Vacuumdestillation, obzwar der Menge nach nicht unbeträchtlich, kein Monobrom-Acetyltetrāthylphloroglucin mehr gewinnen liess. Nichtsdestoweniger entstand daraus durch Verseifung Monobromtetrāthylphloroglucin neben anderen schmierigen Producten. Dieses Residuum bestand wohl zum Theile aus Bromacetyl-Bromtetrāthylphloroglucin, zum Theile aus jenen vorläufig nicht defininirten Körpern, welche beim Erhitzen des Dibromids für sich auftreten. Wenn — wie bei Versuch II — mit grossem Überschusse von Essigsäureanhydrid gearbeitet wird, scheint die Bildung von solchen Nebenprodubten ausgeschlossen zu sein.

Aus alledem geht klar hervor, dass die Bildung von Acetylbromtetrāthylphloroglucin bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dibromid auf der ausserordentlichen Reactionsfähigkeit des einen Bromatomes beruht, welche so weit geht, dass dasselbe für Wasserstoff des Essigsäureanhydrids umgetauscht wird. Dadurch entsteht Bromtetrāthylphloroglucin [illegible]
secundären Form, welches nach eingetretener [illegible]

bisecundären Verbindung acetylirt wird. Das oben erwähnte bromhältige und dem Essigsäureanhydrid in manchen Stücken ähnliche Product dürfte kaum etwas anderes sein als entweder Bromessigsäure- Essigsäureanhydrid — $C_2H_3O.O.OC_2H_2Br$ — oder Bromessigsäureanhydrid — $C_2H_2BrO.O.OC_2H_2Br$ —, am ehesten wohl ein Gemisch beider.

Einwirkung von Natronlauge auf das Dibromid.

Die Neigung des Dibromids in das Monobromid überzugehen hat sich auch bei einer anderen Gelegenheit in sehr auffälliger Weise bemerkbar gemacht. Es ist bereits gesagt worden, dass die bromreichere Substanz sich gegen Alkalihydroxyd in der Kälte indifferent verhält, beim Erwärmen aber eine weitergehende Veränderung erfährt. Diese besteht nun in einer Umwandlung theils zu Monobromid, theils zu einem bromfreien indifferenten Öle, dessen Natur wir noch nicht kennen und wahrscheinlich auch zu einer bromfreien Substanz sauren Charakters. Dies erhellt aus dem nachfolgenden, so weit es möglich war, quantitativ angestellten Versuche.

4·139 *g* vacuumtrockenen Dibromids (*a*) wurden mit 100 cm^3 fünfprocentiger chlorfreier Natronlauge 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dabei bildete sich ein auf der Lösung schwimmendes Öl, welches mit einem Theile des Wassers überdestillirt wurde. Der klare Destillationsrückstand wurde auf 500 cm^3 gebracht. Davon wurden 100 cm^3 mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und so eine weisse krystallinische Substanz im Betrage von 0·2922 *g* gefällt, die sich durch den Schmelzpunkt 115—118° als reines β-Monobromid erwies. Im Ganzen hatten sich demnach von diesem 1·463 *g* gebildet, welche 1·823 *g* Dibromid (*b*) entsprechen und zur Bildung von einer 0·358 *g* Br (*c*) äquivalenten Menge KBr Anlass gegeben haben. Das Filtrat vom Monobromid enthielt 0·2704 *g* Br, welche offenbar in der alkalischen Reactionsflüssigkeit als Bromkalium vorhanden waren. Auf das Ganze umgerechnet beträgt die Menge dieses Bromantheiles 1·352 *g* (*d*). Die Differenz $a-b = 2·493$ *g* gibt die Quantität Dibromid an, welche nicht zu Monobromid umgewandelt wurde. Sie enthält 1·007 *g* Br (*e*). Da nun aber $d-c = 0·994$ nahezu den Betrag von *e* erreicht, so folgt daraus, dass jener

Rest von Dibromid, welcher nicht in Monobromid übergeführt wurde, seinen ganzen Gehalt an Brom zu Bromkalium umgesetzt hat.

Über den wahrscheinlichen Mechanismus dieser Reaction sprechen wir weiter unten.

Nach der in unserer bereits citirten Abhandlung gegebenen Auffassung ist die Einwirkung von Brom auf Teträthylphloroglucin als eine Aufeinanderfolge einer Addition von 2 Atomen Brom und einer Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff zu denken, welche vorerst zur Bildung eines einfach gebromten Triketons führt, das sich weiterhin durch Wasserstoffwanderung zu einem phenolartigen Monobromid umzuwandeln vermag.[1]

Wir hatten damals keinen Grund, an der Präexistenz von Hydroxyl in beiden Verbindungen zu zweifeln. Nach unseren heutigen Erfahrungen erscheint aber nur das β-Monobromid bestimmt als Hydroxylverbindung charakterisirt. Hingegen konnte keine einzige Thatsache aufgefunden werden, die für den gleichen Charakter der α-Verbindung gesprochen hätte, allerdings aber auch keine Gegenanzeige. Erinnert man sich der vollkommenen gegenseitigen Umwandlungsfähigkeit der isomeren Verbindungen und der Art der Agentien, welche diese Metamorphosen bewirken, endlich noch besonders des Umstandes, dass bei der Überführung des β-Bromids in die α-Verbindung die Mitwirkung des Wassers vollkommen ausgeschlossen ist, welche allenfalls noch die Umwandlung einer Verbindung von der Formel IV $b\alpha$ in eine von der Structur IV $b\beta$ erklären könnte,[2] so wird man es verstehen, wenn wir, unsere zu jener Zeit vermuthungsweise ausgesprochene Auffassung der Constitution dieser Verbin-

---

[1] Monatsh. f. Ch. 1888, S. 882, Formeln I a bis IV $b\beta$.

[2] (Br)(Ae)C·CO·C(Ae)(Ae); OC, COH; C(Ae) — OC, C(OH)(OH), C(Ae)(H) — (Br)(Ae)C·CO·C(Ae)(Ae); HOC, CO

dungen verlassend, der Vorstellung eines Falles vollkommener Desmotropie Raum geben, wie sie in vorstehenden Formeln zum Ausdruck kommt.

```
           CO                          COH
 H\      /    \    /Ae                //   \    /Ae
   >C          C<            Br—C          C<
 Br/     |    |    \Ae               |     |    \Ae
       CO      CO                  OC       CO
          \   /                       \   /
            C                           C
           / \                         / \
         Ae   Ae                     Ae   Ae
```

α-Bromtetrāthylphloroglucin. β-Bromtetrāthylphloroglucin.

Diese Formeln sind die mit III*a* und IV*a* bezeichneten, in unserer früheren Mittheilung, und gerade diejenigen, die wir am wenigsten geneigt waren anzunehmen, so lange wir uns nicht überzeugt hielten, dass hier keine Stellungsisomerie vorliege.[1] Wir haben unter den vielen möglichen Formeln — und die Möglichkeiten sind mit den früher von uns gegebenen Ausdrücken bei Weitem noch nicht erschöpft — vorläufig gerade die vorstehenden gewählt hauptsächlich aus Gründen der Wahrscheinlichkeit. Wir hoffen binnen Kurzem aber auch exacte Beweise für dieselben beibringen zu können, die sich namentlich aus weiteren Versuchen über das Dibromid ergeben werden.

Wir wollen nun zeigen, wie weit sich die chemischen Eigenschaften der beiden Bromide mit den für dieselben aufgestellten Formeln in Übereinstimmung befinden und wie wir unter ähnlichen und besser studirten Verbindungen anderer Körpergruppen den weitgehendsten Analogien begegnen.

Die so rasch erfolgende Überführung der α- in die β-Verbindung, beziehungsweise deren Metallderivate lässt sich an der Hand unserer Formeln ganz ungezwungen als Folge einer

[1] Es ist selbstverständlich, dass noch durch Molekulargewichtsbestimmungen auf Polymerie geprüft werden muss, wenn wir auch wegen der leichten Umwandlung der Isomeren im Zustande der Lösung u. s. w. keine besonderen Hoffnungen auf dieselben setzen.

Anlagerung von Metallhydroxyd und Wiederabspaltung von Wasser auffassen

$$\text{CO} + \text{MOH} = \text{C}\begin{matrix}\text{OM}\\ \text{OH}\end{matrix} = \text{COM} + \begin{matrix}\text{OH}\\ |\\ \text{H}\end{matrix}$$

C, Br H (α-Bromid) — C, Br H — C, Br (Metallverbindung des β-Bromids)

α-Bromid

Metallverbindung des β-Bromids

Der eigentliche Grund der Rückverwandlung der β-Modification in die andere durch Überführung in den gelösten Zustand ist zwar ebensowenig bekannt wie die auffallend ähnliche, durch Lösung in Benzol bewirkte Umlagerung von Dichlorhydrochinondicarbonsäureäthyläther in sein der Chinonform zugehöriges Desmotropes, welche von Hantzsch und Herrmann[1] beobachtet wurde; aber gerade diese weitgehende Analogie dürfte unserer Interpretation wesentlich zur Stütze dienen. Wie bei diesen Verbindungen der blosse Process der Lösung — gleichgiltig aus welchem Grunde — jene intramoleculare Veränderung herbeiführt, die mit dem schliesslichen Platzwechsel zweier Wasserstoffatome endet, derart dass aus der anfangs phenolartigen Verbindung eine chinon- oder ketonartige entsteht, so auch bei unseren beiden Bromiden.

Ein Blick auf die Formeln jener Verbindungen, wie sie von Hantzsch gegeben und begründet werden, wird die Gleichartigkeit der beiden Fälle noch deutlicher machen:

CO; ClC, H, $CCO_2C_2H_5$; $C_2H_5O_2CC$, H, CCl; CO

Dichlorchinonhydrodicarbonsäureäther, entsprechend unserem α-Bromide.

COH; ClC, $CCO_2C_2H_5$; $C_2H_5O_2CC$, CCl; COH

Dichlorhydrochinondicarbonsäureäther, entsprechend unserem β-Bromide.

[1] Ber. d. d. ch. G. XXI, 1757. Siehe auch die dort folgende Abhandlung von M. Bönlger.

Der so ungleiche Grad von Stabilität, der den desmotropen Verbindungen der Succinylobernsteinsäuregruppe zukömmt, findet sich bei unseren Körpern nicht vor. Sie sind beide in festem Zustande gleich stabil, und zwar, wie es scheint, innerhalb weiter Temperaturgrenzen. Es ist übrigens bemerkenswert, dass bis jetzt keine Anzeichen vorliegen, dass vom Teträthylphloroglucin zwei desmotrope Formen existiren können oder in seinen Reactionen die Erscheinung der Tautomerie zu Tage tritt.

Es könnte auffällig erscheinen, dass beide Bromide in absolut alkoholischer Lösung in der Kälte nicht oder träge auf Brom reagiren. Von der α-Verbindung ist dies ohneweiteres verständlich, von der β-Substanz sollte man bei Annahme unserer Formel glauben, dass sie sich wie das Teträthylphloroglucin verhalten, d. h. 2 Atome Brom addiren und ein Molekül Bromwasserstoff abspalten werde. Es ist indess nicht unmöglich, dass auch hier die leichte Umwandelbarkeit der hochschmelzenden in die niedrig schmelzende Verbindung eine Rolle spielt. Wieso aber der Zusatz von Wasser zum Alkohol die Bromirung beider Monobromide befördert, darüber möchten wir vorläufig nicht einmal Vermuthungen aussprechen.

Die Bildung des gleichen Dibromids aus beiden Isomeren kann sowohl unter Annahme einer Umlagerung während der Bromirung als auch ohne eine solche befriedigend erklärt werden. Bis jetzt liegt kein Grund vor, einer der beiden Interpretationen den Vorzug zu geben. In jedem Falle aber wird man sich das Dibromid unter der Formel

```
          CO
Ae      /    \      Ae
   > C        C <
Ae   |        |     Ae
    OC        CO
      \      /
        CBr2
```

vorzustellen haben, welche auch die besondere Neigung der Verbindung, ein Atom Brom durch Wasserstoff ersetzen zu lassen, unserem Verständnisse näher rückt. Verhält sich ja auch das bis zu einem gewissen Grade vergleichbare secundäre Hexachlor-

phloroglucin von Zincke und Kegel[1] ganz ähnlich, insofern es bereits durch ein so gelinde wirkendes Reductionsmittel wie Jodkalium oder Zinnchlorür in Trichlorphloroglucin übergeht. Es wäre recht gut möglich und gewiss des Versuches werth, zu sehen, ob das Zincke'sche Hexachlorid nicht mit Essigsäureanhydrid in gleicher Weise reagirt wie unser Dibromid.

In Consequenz der zwischen beiden Körpern bestehenden Analogie müsste Triacetyltrichlorphloroglucin entstehen und das Essigsäureanhydrid in seine Chlorsubstitutionsproducte umgewandelt werden.

Wir behalten uns vor, eine Spaltung des Dibromtetrāthylphloroglucins in ähnlieher Weise zu versuchen, wie sie beim Hexachlorphloroglucin mit so schönem Erfolge von Zincke durchgeführt wurde. Sie müsste, wenn unsere Formel die Constitution der Verbindung richtig wiedergibt, zu symmetrischem Tetrāthylaceton und zu Dibromessigsäure oder deren Zersetzungsproducten führen. Wir halten es gar nicht für ausgeschlossen, dass die beschriebene Einwirkung von Natron auf das Dibromid die gewünschte Spaltung wirklich herbeigeführt hat, und dass in dem dabei auftretenden bromfreien Öle jenes Keton vorliegt. Die Bildung von Monobromid aus einem Theile des Dibromids müsste dann als die Folge der reducirenden Wirkung der Glyoxylsäure betrachtet werden, welche durch die Dibromessigsäure hindurch entstehen müsste. Sowie wir wieder neues Material beschafft haben werden, wollen wir auf diesen wichtigen Versuch zurückkommen.

Anhangsweise mögen uns einige Bemerkungen gestattet sein, zu welchen uns die Lecture der höchst interessanten Abhandlung von Zincke und Kegel[1] über die Chlorirung des Phloroglucins veranlasst.

Die Autoren scheinen bei der Reinigung des käuflichen Phloroglucins nach der Will'schen Methode gewissen Schwierigkeiten begegnet zu sein. Uns hat diese Art der Reinigung stets ein vollkommen zufriedenstellendes Resultat ergeben,

---

[1] Ber. d. d. ch. G. XXII. 1467.

sowohl was die Reinheit als auch was die Ausbeute des nach ihr gewonnenen Phloroglucins anbelangt, wenn wir gewisse Vorsichtsmassregeln gebrauchten. Wir haben vorerst die Einwirkung des Luftsauerstoffes auf die Kaliumcarbonatlösung des käuflichen Phloroglucins nach Möglichkeit beschränkt, indem wir das Kochen behufs Überführung in die Kaliumsalze der Carbonsäuren in grossen Kolben unter gleichzeitigem Durchleiten eines lebhaften Kohlensäurestromes durchführten. Der vollständigen und raschen Umwandlung des Diresorcins und Phloroglucins in die Carbonsäuren kann dies — nebenbei bemerkt — nur förderlich sein.

Die Carbonatlösung wurde im Kohlensäurestrome erkalten gelassen und hierauf mit Salzsäure angesäuert, wodurch die Carbonsäuren zum grossen Theile gefällt wurden, zum Theile aber gelöst blieben. Der gefällte Antheil wurde abfiltrirt und gewaschen, der gelöste vermittels Äther der Flüssigkeit entzogen und beide vereinigt durch anhaltendes Kochen mit viel Wasser zerlegt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen wurde von der Diresorcincarbonsäure abfiltrirt und aus dem Filtrate das Phloroglucin vermittels Äther abgeschieden. Alle mit Äther geschüttelten verdünnten Lösungen wurden nach dem Einengen abermals mit Äther behandelt. Worauf aber ein ganz besonderes Augenmerk zu richten ist, das ist die Beschaffenheit des Äthers. Gewöhnlicher käuflicher Äther liefert merkwürdigerweise neben krystallisirtem Phloroglucin beträchtliche Mengen eines davon ganz verschiedenen Harzes, und zwar aus demselben Handelsproducte, welches bei Anwendung von gereinigtem Äther von diesem Harze nichts, von Phloroglucin aber eine gute Ausbeute gibt. Wir reinigten den Äther, indem wir ihn unter öfterem Umschütteln mit Kalilauge stehen liessen und dann abdestillirten. Dabei schieden sich immer bald mehr, bald weniger Aldehydharz ab, so dass wir geneigt sind, die Bildung jenes Harzes, welche die Ausbeute an Phloroglucin beeinträchtigt, auf die Gegenwart von Aldehyd oder von sonstigen Producten der freiwilligen Oxydation des Äthers zurückzuführen. Durch eigene Versuche, welche gelegentlich weitergeführt werden sollen, ist uns bekannt, dass Phloroglucin eine eminente Fähigkeit besitzt, sich mit aldehyd- oder ›n Verbindungen zu condensiren

Wir haben aus 150*g* käuflichem Pholroglucin 108*g* und aus 250*g* eines anderen Handelspräparates 195*g* reinen Phloroglucins erhalten.

Dr. O. Margulies zeigt in einer bereits veröffentlichten Arbeit, die er im Einverständnisse mit uns durchgeführt, dass das von ihm dargestellte Hexamethylphloroglucin mit Jodwasserstoffsäure in Isobuttersäure, Kohlensäure und in ein Heptan zerfällt, welchem wahrscheinlich die Constitution

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CH_3)_2$$

zukommt. Wir stellen uns vor, dass das Hexamethylphloroglucin vorerst in Dimethylmalonsäure und symmetrisches Tetramethylaceton zerfallen ist, welches durch die Jodwasserstoffsäure zum zugehörigen Kohlenwasserstoff reducirt wird, während die Dimethylmalonsäure bei der oberhalb ihres Zersetzungspunktes liegenden Temperatur dem bekannten Zerfalle in CO_2 und Fettsäure unterliegt. Diese Ansicht findet sich in der Abhandlung von Margulies bereits ausgesprochen.

Die Analogie mit dem Zerfalle des Hexachlorphloroglucins in Dichloressigsäure. Kohlendioxyd und symmetrisches Tetrachloraceton ist unverkennbar, wenn auch Zincke und Kegel nicht geneigt sind, eine intermediäre Bildung von Dichlormalonsäure anzunehmen.

Nur weil wir die Untersuchung von Zincke und Kegel in diesem Theile für abgeschlossen ansehen, möchten wir uns erlauben, unsere Meinung über die Bildungsweise des Hexachlorphloroglucins sowie über die Constitution des Trichlorphloroglucins auszusprechen, eine Ansicht, welche in einigen Punkten von der jener Forscher abweicht, in anderen vielleicht geeignet sein könnte, neue, für die Beurtheilung des Trichlorproductes nicht ganz belanglose Versuche anzuregen, ohne dass wir damit unserer Interpretation eine übergrosse Wichtigkeit beimessen wollen.

Man könnte sich die erste Einwirkung des Halogens als eine Addition von 6 Atomen Chlor vorstellen und die Bildung des Trichlorphloroglucins als Folge des Zerfalles eines unbeständigen intermediären Chlorhydrins ansehen.

Phloroglucin	Chlorhydrin	Trichlorphloroglucin
H; HO, OH; H, H; OH	HCl; HO, OH; Cl, Cl; H, H; Cl, Cl; OHCl	ClH; O, O; Cl, H; Cl, H; O

Das Trichlorphloroglucin, welches dann der weiteren Chlorirung verfällt, sollte consequenter Weise ein secundäres Phloroglucinderivat sein. Dagegen scheint die Existenz des Trichlorphloroglucintriacetats zu sprechen. Wir halten es jedoch nicht für ausgeschlossen, dass das Trichlorid zu den tautomeren Substanzen gehört, vielleicht sogar in desmotropen Formen auftritt. Es wäre übrigens nicht unmöglich, dass solcher desmotropischer Zustände hier weit mehr als bloss zwei vorkommen könnten.

Oxydation der *o*-Zimmtcarbonsäure

von

Edmund Ehrlich.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Da das β-Naphtol in alkalischer Lösung durch eine zur Oxydation unzureichende Menge Kaliumhypermanganat theilweise zu *o*-Zimmtcarbonsäure,[1] durch eine grössere Menge desselben Oxydationsmittels aber zu *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure[2] oxydirt werden kann, so war es von Interesse zu untersuchen, ob letztere Säure nicht als secundäres Oxydationsproduct des β-Naphtols aufzufassen sei, welches durch weitere Oxydation der primär aus dem β-Naphtol entstehenden *o*-Zimmtcarbonsäure hervorgeht, wie die Structurformeln der in Rede stehenden Körper schliessen lassen.

β-Naphtol.	*o*-Zimmtcarbonsäure.	*o*-Carboxyphenylglyoxylsäure.
CH CH HC C C.OH HC C CH CH CH	CH COOH HC C COOH HC C CH CH CH	CH COOH HC C HC C COOH CH CO

Der Versuch hat diese Vermuthung nicht bestätigt. Man erhält nämlich bei der Oxydation der *o*-Zimmtcarbonsäure, wenigstens unter ähnlichen Versuchsbedingungen, wie sie bei der Oxydation des β-Naphtols eingehalten wurden, nicht wie

[1] E. Ehrlich u. R. Benedikt, Monatshefte für Chemie, 1888, S. 527.

[2] Henriques, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XXI, S. 1614.

erwartet wurde *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure, sondern in quantitativ guter Ausbeute *o*-Phtalaldehydsäure.

Lässt man zu einer Lösung von 10 *g* *o*-Zimmtcarbonsäure und 10 *g* Kaliumhydroxyd in 1 *l* Wasser eine 2%ige Permanganatlösung unter beständigem Rühren zutropfen, so erfolgt bald Abscheidung von Manganhyperoxyd. Man bringt von Zeit zu Zeit einige Tropfen der Reactionsflüssigkeit auf Filtrirpapier und beobachtet, ob die um den braunen Fleck von Manganhyperoxyd sich bildende Zone eine röthliche Farbe zeigt, ein Anzeichen, dass das Permanganat nicht mehr rasch reducirt wird. Dieser Zeitpunkt tritt ein, wenn ungefähr 18 *g* Kaliumpermanganat in Wirksamkeit getreten sind, entsprechend circa 80% der für die Bildung der *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure berechneten Menge.

Nach kurzem Stehen wurde das ausgeschiedene Manganhyperoxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure schwach angesäuert. Die saure Flüssigkeit, deren Volumen über drei Liter betrug, wurde durch Eindampfen auf ungefähr einen halben Liter gebracht, wobei sich harzige Verunreinigungen abschieden; sie wurden abfiltrirt und das schwach gelbe Filtrat bis zur vollständigen Trockne eingedampft. Die zurückbleibende Salzmasse wurde mit Alkohol mehrmals extrahirt. Nach dem Vertreiben des Alkohols der vereinigten Auszüge hinterbleibt ein gelber Syrup, der längere Zeit mit dem Glasstabe umgerührt, endlich rasch zu einem gelblichen Krystallbrei erstarrt.

Die Masse schmilzt, unter Wasser erwärmt, sehr bald zu einem Öle, welches sich aber in mehr heissem Wasser fast vollständig unter Hinterlassung eines harzigen Rückstandes löst. Die vom Harz abfiltrirte, klare, heisse Lösung scheidet beim Abkühlen ein Öl ab, von dem man abgiesst, worauf man die Lösung im Vacuum krystallisiren lässt. Man erhält so schöne, weisse Krystallaggregate, welche unter heissem Wasser schmelzen, sich dann lösen und demselben eine stark saure Reaction verleihen.

Das eben erwähnte Öl ist gleichfalls zum Krystallisiren zu bringen und besteht der Hauptmasse nach aus derselben Säure, deren Krystallisation jedoch durch geringe Verunreinigungen verzögert wird.

Die Ausbeute an roher Säure ist eine sehr gute und beträgt circa 50% der angewendeten *o*-Zimmtcarbonsäure.

Die wässerige Lösung der krystallisirten Säure gibt mit einer concentrirten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin nach gelindem Erwärmen eine reichliche, in der Wärme ölige, dann krystallinisch erstarrende Ausscheidung einer Phenylhydrazinverbindung, welche sich in Alkalien nicht löst.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Säure ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_3$
C........	63·83	64·0
H	4·03	4·0

Bedenkt man nun, dass Zimmtsäure durch Oxydation mit Salpetersäure, Bleisuperoxyd und ebenso mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung leicht in Benzaldehyd, Nitrozimmtsäure ebenso leicht in Nitrobenzaldehyd [1] übergeführt werden kann, so ergibt sich in Hinsicht auf die empirische Formel $C_8H_6O_3$ der Schluss fast von selbst, dass die vorliegende Säure eine Phtalaldehydsäure sei.

Der Oxydationsvorgang verläuft daher nach folgendem Schema:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown CH=CH.COOH\end{matrix} + O_4 = C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COH\end{matrix} + 2CO_2 + H_2O$$

In der That zeigt die Säure alle Eigenschaften, welche der *o*-Phtalaldehydsäure von Racine, [2] sowie von Colson und Gautier [3] zugeschrieben werden.

Sie reducirt schwach ammoniakalische Silberlösung und schmilzt bei 98—99° (Racine 97°).

Die Phenylhydrazinverbindung schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 107—108° übereinstimmend mit der Angabe von Henriques, [4] also ebenfalls etwas höher als 105°, welche Schmelztemperatur Racine angibt. Die Ver-

---

[1] Friedländer u. Henriques, Ber. d. deutsch. ch. Ges. XIV. 2803.

[2] Annalen der Chemie, 239, S. 84.

[3] Compt. rend. 102. 689.

[4] Berichte d. deutsch. ch. Ges. XXI, S. 1614.

bindung löst sich, wie schon erwähnt, auch in kochenden Alkalien nicht.

Beim Vermischen der wässerigen Lösungen der Säure und salzsaurem Hydroxylamin entsteht nach kurzer Zeit ein aus weissen Nadeln bestehender Niederschlag des entsprechenden Aldoxims, conform der Angabe Racine's.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat konnte keine o-Zimmtcarbonsäure synthetisch gewonnen werden, sondern bloss die von Racine beschriebene, bei 63—64° schmelzende Acetylverbindung.

Es dürfte eben hier, wie bei der analogen Terephtalaldehydsäure die Säure selbst weniger reactionsfähig sein, als die Ester derselben.

Es war nun nach dem Verhalten der o-Zimmtcarbonsäure bei der Oxydation zu vermuthen, dass bei der Oxydation des β-Naphtols auch Phtalaldehydsäure entstehen werde; es gelang mir aber nicht, die Säure vermittelst ihres charakteristischen Phenylhydrazinderivates unter den Oxydationsproducten des β-Naphtols nachzuweisen.

Über die Einwirkung von Bleihyperoxyd auf einige organische Substanzen in alkalischer Lösung

von

M. Gläser und **Th. Morawski.**

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

Bei einem Versuche der Oxydation des Glycerins mit Bleihyperoxyd unter Mitwirkung von Ätzkali in wässeriger Lösung beobachteten wir eine schon bei gelindem Erwärmen eintretende, reichliche Gasentwicklung. Das in diesem Falle entstehende Gas brennt mit nicht leuchtender Flamme und wurde, wie später eingehend gezeigt werden soll, als Wasserstoff erkannt. Diese auffallende Erscheinung des Auftretens von freiem Wasserstoff bei Gegenwart von Bleihyperoxyd gab Veranlassung, die erwähnte Reaction genauer zu verfolgen und auch zu versuchen, ob nicht andere organische Substanzen unter gleichen Umständen ebenfalls Wasserstoffgas abgeben. Wir haben vorläufig die diesbezüglichen Versuche mit Glycerin und Äthylenalkohol zum Abschlusse gebracht und erlauben uns im Nachfolgenden über diesen Gegenstand zu berichten.

Glycerin.

Wenn man in einem Kolben circa $2g$ Glycerin in $100 cm^3$ Wasser löst, $5-10g$ Kalium- oder Natriumhydroxyd hinzufügt, dann $25g$ Bleihyperoxyd einträgt und hierauf langsam mit einer kleinen Gasflamme erwärmt, so beobachtet man bald eine deutliche Gasentwicklung, welche sehr lange anhält und auch noch nicht zum Abschlusse gelangt ist, wenn der Kolbeninhalt bereits zu kochen beginnt. Es bedarf vielstündigen Erhitzens, damit die Gasentwicklung gänzlich aufhört.

Dieser Umstand erschwert die quantitative Durchführung des Versuches und insbesonders das Aufsammeln des Gases, um aus seiner Menge auf das Reactionsverhältniss schliessen zu können. Wir wandten daher das Hauptaugenmerk darauf, die in der Flüssigkeit enthaltenen Umwandlungsproducte kennen zu lernen und, wo möglich, quantitativ zu ermitteln. Um übrigens auch bezüglich des Wasserstoffgases bestimmte Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden folgende Versuche angestellt:

1. 2·3914 *g* Glycerin von 73·5% Gehalt = 1·7577 *g* reines Glycerin gaben mit 25 *g* Bleihyperoxyd, 20 *g* Ätzkali und 100 cm^3 Wasser 370 cm^3 Gas von 24° C und bei 738 *mm* Druck, welches in einem Messcylinder über Wasser aufgefangen wurde; entstünde auf 1 Molekül Glycerin 1 Molekül freier Wasserstoff, so hätten sich 425 cm^3 Wasserstoff von 0° C und bei 760 *mm* Druck bilden müssen. Somit wurden also circa 75% der theoretischen Menge erhalten. Die Wasserstoffentwicklung ging aber noch langsam weiter; der Versuch musste jedoch unterbrochen werden, weil der Kolbeninhalt in Folge des Verdampfens von Wasser zu concentrirt wurde.

2. 2·3473 *g* Glycerin von 71·6% Gehalt = 1·6816 *g* reines Glycerin gaben mit 25 *g* PbO_2 und 15 *g* KOH 370 cm^3 Gas von 24° C und 740 *mm* Druck; theoretisch 408 cm^3 Wasserstoff von 0° C und 760 *mm*, also nahezu 80%. Um nachzuweisen, dass das in den vorhergehenden Versuchen entstandene Gas wirklich Wasserstoff sei, wurde dasselbe in grösserer Menge hergestellt und die folgengen Untersuchungen durchgeführt:

1. Bei der Elementaranalyse wurde nur eine minimale Gewichtszunahme des Kaliapparates constatirt; es wurde bei der Verbrennung von etwa 500 cm^3 des Gases 0·3888 *g* Wasser und 0·0041 *g* Kohlensäure gefunden.

2. Das in einem Glasballon eingeschlossene Gas wog bei 21° C und 735·5 *mm* Barometerstand 0·2900 *g* weniger als ein gleich grosses Volumen Luft; das Volumen betrug 283 cm^3. Bei reinem Wasserstoffgas berechnet sich für dieses Luftquantum eine Gewichtsdifferenz von 0·2982 *g*, was mit obiger Zahl gut übereinstimmt.

3. Wurde das Gas über eine gewogene Menge von glühendem Kupferoxyd geleitet. 17·4303 *g* CuO verloren hiebei

$0 \cdot 2127\,g$ O, und betrug die Gewichtszunahme des vorgelegten Chlorcalciumrohres $0 \cdot 2454\,g$ H_2O, entsprechend $0 \cdot 2181\,g$ O. Somit wurde der Sauerstoff des Kupferoxyds ausschliesslich in Wasser umgewandelt, und war das Gas demnach Wasserstoff.

Um die Untersuchung der in der Flüssigkeit gebildeten Zersetzungsprodukte nach möglichst zum Abschlusse gebrachter Reaction vornehmen zu können, wurden die Kolben im kochenden Wasserbade tagelang erhitzt, wobei sich das Bleihyperoxyd in eine miniumroth gefärbte Reductionsmasse verwandelte. Von diesem Rückstande abfiltirt, ist die Flüssigkeit kaum geblich gefärbt, enthält nur geringe Mengen von Bleioxyd in Lösung und noch viel freies Alkali, dessen Menge wiederholt bestimmt wurde. Die eingehende Untersuchung dieser Flüssigkeit ergab, dass aus dem Glycerin neben Wasserstoff hauptsächlich Ameisensäure entstanden ist.

Die Ameisensäure wurde vorerst durch die charakteristischen qualitativen Reactionen erkannt, dann aber noch durch Darstellung und Analyse geeigneter Salze, besonders des in schönen Nadeln krystallisirenden, schwerlöslichen Bleisalzes, bestimmt nachgewiesen.

Natriumsalz $1 \cdot 0314\,g$ lieferte bei der Analyse $0 \cdot 8077\,g$ Na_2CO_3,
Baryumsalz $0 \cdot 3457$ „ „ „ „ „ $0 \cdot 3530$ „ Ba SO_4,
Bleisalz $0 \cdot 3132$ „ „ „ „ „ $0 \cdot 3187$ „ Pb SO_4,

Gefunden	Berechnet
33·98% Na	33·82% Na
60·04 „ Ba	60·35 „ Ba
69·50 „ Pb	69·69 „ Pb

Nach erfolgtem qualitativen Nachweise wurde zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure geschritten. Zu diesem Zwecke wurde die Flüssigkeit mit syrupförmiger Phosphorsäure übersättigt, und die Ameisensäure durch Abdestilliren quantitativ ausgetrieben. Das Destillat wurde mit Normalnatronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt.

Hiebei wurden folgende Resultate erhalten:

$2 \cdot 3245\,g$ Glycerin von $71 \cdot 64\%$ Gehalt $= 1 \cdot 6653\,g$ reines Glycerin brauchten zur Absättigung der in das Destillat überge-

gangenen Ameisensäure 50·5 cm^3 norm. Na OH, entsprechend 2·323 g Ameisensäure. Unter der Voraussetzung, dass der ganze Kohlenstoff des Glycerins in Ameisensäure übergeht, sich somit 3 Moleküle hievon bilden, hätten aus 1·6653 g Glycerin 2·4979 g Ameisensäure entstehen sollen; es wurde also in obigem Versuche 92·99% der theoretischen Menge gefunden.

Da wir uns überzeugten, dass die von Wasserstoffentwicklung begleitete Einwirkung des Bleihyperoxyds auf Glycerin in mit Ätzkali oder Ätznatron alkalisch gemachter Lösung ebenso bei Gegenwart von Kalk als Base stattfindet, so bedienten wir uns auch des letzteren, um den quantitativen Verlauf der Reaction besser verfolgen zu können, in folgender Weise:[1]

1. 5 g Glycerin von 71·64% Gehalt = 3·7833 g reines Glycerin wurden mit 150 cm^3 Wasser, 10 g frisch gelöschtem gebrannten Kalk und 25 g Bleihyperoxyd zunächst einige Stunden über freiem Feuer und hierauf noch 2 Tage lang im kochenden Wasserbade erhitzt. In die filtrirte Flüssigkeit wurde Kohlensäure eingeleitet und, nachdem zum Zwecke der Zersetzung des gebildeten Bicarbonates durch einige Zeit erhitzt worden war, abermals eine Filtration vorgenommen; das hiebei erhaltene Filtrat wurde zur Trockene eingedampft und auf diese Art 7·778 g Kalksalz bei 110° C. getrocknet erhalten. Wäre alles Glycerin in Ameisensäure übergegangen, so hätten 8·0189 g ameisensaurer Kalk entstehen müssen; sonach haben sich 96·99% der theoretischen Menge gebildet.

Dass der gewogene Abdampfrückstand ameisensaurer Kalk ist, zeigt die folgende Bestimmung:

0·8888 g Substanz lieferten 0·9174 g Ca SO_4.

	Gefunden	Berechnet für $Ca(HCO_2)_2$
Ca	30·35%	30·77%

[1] H. Kiliani erhielt bei der Oxydation des Glycerins mit Silberoxyd bei Gegenwart von Kalkhydrat neben Ameisensäure grössere Mengen von Glycolsäure; eine hiebei auftretende Gasentwicklung wird nicht erwähnt. (Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVI, 2415.)

2. 2·9235 g Glycerin von 71·64% Gehalt = 2·0932 g reines Glycerin wurden so wie früher mit 100 cm^3 Wasser, 25 g Bleihyperoxyd und 10 g gelöschtem Kalk erhitzt und als Abdampfrückstand 4·3401 g ameisensaurer Kalk erhalten, was 97·83% der theoretischen Ausbeute entspricht.

Aus 0·5625 g des Kalksalzes wurden 0·5825 g $CaSO_4$ erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $Ca(HCO_2)_2$
Ca	30·46%	30·77%

Nach den angeführten Beobachtungen ist also anzunehmen, dass bei der Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Glycerin in alkalischer Lösung folgender Process verläuft:

$$C_3H_8O_3 + O_3 = H_2 + 3\,CH_2O_2$$

Findet auch dieser Process nicht vollkommen quantitativ statt, so sind doch die durch Nebenprocesse zersetzten Glycerinmengen höchst unbedeutend, und können wir uns den wichtigsten wenn nicht alleinigen Vorgang auch folgendermassen denken:

$$\begin{array}{l} H - CH.OH \quad O \qquad H.COOH \\ \quad\;\; CH.OH + O = H_2 + H.COOH \\ H - CH.OH \quad O \qquad H.COOH \end{array}$$

Äthylenalkohol.

Beim Erwärmen von Äthylenalkohol mit Bleihyperoxyd und Ätzkali unter Zusatz von Wasser findet eine Gasentwicklung statt, welche noch lebhafter ist, als die bei Glycerin beobachtete. Als wichtigstes Umwandlungsproduct des Äthylenalkohols wurde wieder Ameisensäure gefunden; Kohlensäure konnte nur in minimaler Menge entstanden sein, Oxalsäure findet sich hier ebenso wenig wie beim Glycerin.

Um auch hier die quantitativen Reactionsverhältnisse festzustellen, wurden folgende Versuche ausgeführt, wobei ein durch Elementaranalyse als chemisch rein erkannter Äthylenalkohol zur Verwendung kam:

2·9990 *g* Äthylenalkohol wurden mit 10 *g* Ätzkali, 50 *g* Bleihyperoxyd und 100 cm^3 Wasser in einem Kolben allmälig bis zum Kochen erwärmt und — solange es anging — das entweichende Gas gesammelt. Nach vierstündigem Erhitzen war die Gasentwicklung schwach, aber nicht ganz zu Ende. Es wurden 733 cm^3 Gas von 24° C und 740 *mm* Druck (entsprechend 636·4 cm^3 von 0° C und 760 *mm* Druck) gesammelt; wenn auf 1 Molekül Äthylenalkohol sich 1 Molekül Wasserstoff bildet, so würden aus obiger Menge 1079 cm^3 Wasserstoff entstehen.

Somit wurden also nahezu 59% der theoretischen Menge erhalten.

Die Flüssigkeit wurde dann noch zwei Tage lang am Wasserbade erwärmt und ebenso wie beim Glycerin untersucht.

Von der auf $^1/_4$ Liter gebrachten filtrirten Flüssigkeit wurden 100 cm^3 mit Phosphorsäure übersättigt, und die darin enthaltene Ameisensäure abdestillirt. Zur Neutralisation des Destillates waren 33 cm^3 Normalnatronlauge nöthig, welche 3·795 *g* Ameisensäure entsprechen.

Würde der gesammte Kohlenstoff des Äthylenalkohols in Ameisensäure übergegangen sein, in welchem Falle aus 1 Molekül des Äthylenalkohols 2 Moleküle Ameisensäure entstehen, so hätten 4·4500 *g* Ameisensäure erhalten werden müssen. Es ist also 85·3% der theoretischen Ausbeute gefunden worden.

Bei einem zweiten Versuche wurden 2·1027 g Glycol mit 15 *g* Ätzkali, 40 *g* Bleihyperoxyd und 150 cm^3 Wasser zehn Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, jedoch auch keine höhere Ausbeute an Ameisensäure erzielt. Es wurden nämlich 84·7% der berechneten Menge gefunden, da 57·5 cm^3 Normalnatronlauge zur Absättigung des Destillates erforderlich waren.

Das genau neutralisirte Destillat wurde auf dem Wasserbade stark eingeengt und durch Umsetzung mit Bleiacetat hieraus das Bleisalz dargestellt, welches in glänzenden Nadeln auskrystallisirte.

1·5247 g desselben lieferten bei der Analyse 1·5569 *g* $PbSO_4$, entsprechend 69·75% Pb; ameisensaures Blei fordert 69·69% Pb.

Entschieden verläuft der Process der Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Äthylenalkohol in alkalischer Lösung langsamer

als bei Glycerin; die lebhaftere Gasentwicklung ist nur darauf zurückzuführen, dass sich hier überhaupt relativ mehr Wasserstoff bildet als beim Glycerin. Insbesondere überzeugten wir uns, dass hier auch Kalk langsamer wirkt als Ätzkali, denn nach zweitägigem Erhitzen im Wasserbade waren noch kleine Mengen unveränderten Glycols nachweisbar.

Der Hauptvorgang beim Äthylenalkohol scheint aber demjenigen, der beim Glycerin stattfindet, ganz analog zu sein, entsprechend der Gleichung:

$$C_2H_6O_2 + O_2 = H_2 + 2\,CH_2O_2$$

oder

$$\begin{matrix} H - CH\cdot OH \\ | \\ H - CH\cdot OH \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} = H_2 + \begin{matrix} H\cdot COOH \\ \\ H\cdot COOH \end{matrix}$$

Andere organische Substanzen wurden in den Kreis dieser Untersuchung bisher nur insoferne einbezogen, als durch einfache Versuche geprüft wurde, ob dieselben unter den erwähnten Umständen auch freien Wasserstoff abgeben. Es zeigte sich, dass dies bei folgenden Substanzen thatsächlich der Fall ist:

Erythrit, Mannit, Milchzucker, Traubenzucker, Rohrzucker, Maltose, Dextrin, Inulin und Gummi arabicum. Wir behalten uns vor, die hiebei stattfindenden Vorgänge einem eingehenden Studium zu unterziehen.

Studie über Azo- und Azoxytoluole

von

Prof. J. V. Janovsky in Reichenberg.

(II. **Mittheilung**.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1889.)

In der ersten Arbeit über das Paraazotoluol und seine Derivate[1] habe ich die Stellungsfrage der Bromsubstitutionsproducte des *p*-Azotoluols besprochen und nachgewiesen, dass durch directe Einwirkung von Brom auf *p*-Azotoluol zwei Bromide entstehen, von denen das bei 138·5° schmelzende ein Orthobromparaazotoluol, das bei 128° C. schmelzende ein Metabromparaazotoluol ist. Die Stellungsfrage war insoferne leichter zu lösen als ja die Bromproducte leicht in Sulfosäuren überführt werden können, welche letztere beim Abbau mit Zinn und Salzsäure in eine Toluidinsulfosäure und in ein Toluidin zerfallen, somit mit Alkalien leicht getrennt werden können.

Wesentlich schwieriger stellt sich die Aufgabe bei den Nitroazotoluolen, da sich das Mononitroazotoluol in Toluidin und ein Toluilendiamin spaltet; das Dinitroazotoluol kann, wenn die Nitrogruppen vertheilt sind, je nachdem, ob es symmetrisch oder asymmetrisch ist, ein oder zwei Toluilendiamine geben, wenn es aber beide Nitrogruppen in einem Kerne enthält, ein Toluidin und ein Triamidotoluol; letztere Verbindungen müssen auch bei den Tri- und Tetranitroazotoluolen entstehen. Da bis jetzt kein Triamidotoluol bekannt ist, so muss die Stellung derselben, also auch der Trinitroazotoluole nur durch synthetische Versuche bestimmt werden.

---

[1] Diese Sitzungsber. Bd. XCVIII, S. 612 u. ff.

Aber auch von den Toluilendiaminen, welche sechs Isomeren haben, ist eigentlich genau und den Reactionen nach nur das asymmetrische Orthoparatoluilendiamin (1, 2, 4), welches die Amidogruppen in der Metastellung hat und durch Reduction des technischen Dinitrotoluols erhalten wird, studirt.

Einestheils wurde die Stellungsfrage dadurch vereinfacht, dass ich vom Paranitrotoluol, also auch Paraazotoluol ausging und die Stellung der Methylgruppe zur $-N=N=$ Gruppe gegeben war.

Mononitroazotoluol.

Das Mononitroderivat des Paraazotoluols $(C_{14}H_{13}(NO_2)N_2)$ erhielt ich durch Nitriren des Azotoluols mit einer Salpetersäure von 1·45 — besser wirkt noch eine schwächere Saure 1·43, welche in der fünffachen Menge des zu nitrirenden Körpers angewendet wird. Die Temperatur darf 30° C. nicht übersteigen, da sonst leicht Dinitroazotoluol (Schmp. 114° C.) entsteht. Die aus Alkohol krystallisirende Verbindung, die ich kurz in der oben citirten Abhandlung beschrieb, und die Hofrath von Zepharovich[1] gemessen hat, ist orangeroth; die Krystalle sind asymmetrisch und zeigen eine Combination $a=(100)\infty \bar{P}\infty$ $b=(010)\infty \breve{P}\infty$, $c=(001)\,0\,P$.

Die Winkelmessungen ergaben Axenwinkel
$$\begin{cases}\alpha=(cb)=118°\ 45^1/_2{}' \\ \beta=(ca)=116°\ 1' \\ \gamma=(ab)=\ \ 55°\ 7^1/_2{}'.\end{cases}$$

Die Krystalle sind sehr klein und nicht gut ausgebildet.

Unter Alkohol schmelzen dieselben beim Erwärmen zu einem braunen Öl, welches sehr schwierig erstarrt. Petroleumäther und Äther, wie auch Aceton lösen das Mononitroazotoluol leicht. Der Schmelzpunkt der Krystalle ist = 80° C.

Reducirt man das Mononitroazotoluol mit Zinn und Salzsäure, so färbt es sich vorübergehend dunkelrothbraun und löst sich dann langsam beim Kochen auf.

---

[1] Die Krystallformen einiger organischen Verbindungen. Kryst. XV, 2 u. 3, Leipzig 1889.

Nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff resultirt ein Gemisch zweier Hydrochlorate, die sehr verschieden löslich sind und durch Wasser getrennt werden können; das in kaltem Wasser schwer lösliche Hydrochlorat krystallisirt in weissen Blättern, hat den Schmelzpunkt 230° C. und wurde mit Natronlauge in die Base zerlegt.

Die Base ist blättrig, schmilzt bei 43—44° C. ihr Acetylderivat bei 147° C. und ist somit p=Toluidin.

Das in Wasser äusserst leicht lösliche Hydrochlorat wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, die durch Natronlauge ausgeschiedene Base die gefärbt war, wurde mit Äther ausgeschüttelt und vorsichtig erhitzt. Der Schmelzpunkt der im Kolbenhalse erstarrten Base betrug 86° C.

Die Analyse des salzsauren Salzes wurde auf den Chlorgehalt beschränkt, da ja doch nur in dem Falle beim Abbau ein Toluilendiamin entstehen konnte; die Chlorbestimmung ergab 36·43% Cl. was für ein Hydrochlorat eines Toluilendiamins spricht. (Berechnet 36·34.)

Da die Reactionen der Toluilendiamine mit Ausnahme des käuflichen Orthoamidoparatoluidins ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:2:4$ welche aus gewöhnlichem asymmetrischen Dinitrotoluol (Schmp. 71° C.) entsteht,[1] so gut wie ungekannt sind, habe ich gemeinschaftlich mit meinem Asistenten Herrn K. Reimann vorerst das zweite Toluilendiamin, welches aus Paratoluidin gebildet wird und die Stellung $CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:3:4$ besitzt nach der Methode von Beilstein und Kuhlberg[2] dargestellt.

Es wurde Paratoluidin mit Eisessig in das Acetylderivat überführt und das Acetylparatoluidin in concentrirter Salpetersäure nitrirt; das Nitroproduct, welches der Formel

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3\ (1) \\ NO_2\ (3) \\ NH.C_2H_3O\ (4) \end{cases}$$

[1] Dasselbe heisst auch α-Toluilendiamin Ann. 130, S. 242, Ann. 158, S. 350.

[2] Annal. d. Chem. 158, S. 351, weitere Untersuchungen s. Ladenburg, Berl. Ber. 9, S. 220; 10, S. 1123; 11, S. 590 u. ff.

entspricht, überführten wir mit alkoholischem Kali in das Metanitroparatoluidin (dessen Schmp. = 114° C.) und gewannen durch Abbau mit Zinn und Salzsäure das Meta- paratoluilendiamin, dessen Schmelzpunkt 88° C. ist.

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & 1. \\ NH_2 & 3. \\ NH_2 & 4. \end{cases}$$

Die aus dem Hydrochlorat abgeschiedene Base verfärbt sich leicht dunkelroth.

Behufs Vergleiches der Reactionen haben wir Lösungen von Toluilenhydrochloraten der Stellung 1, 2—4 und 1, 3—4 verglichen, weil ja nur diese beim Abbau resultiren können. Analytische Reactionen der Toluilendiamine aus *p*-Toluidin.

CH_3, NH_2, $= \alpha$, NH_2 CH_3, $= \beta$, NH_2, NH_2

In der neutralen oder schwach saueren Lösung der Hydrochlorate erzeugt

	α-Toluilendiamin	β-Toluilendiamin.
Ferrichlorid	Keine Änderung nach längerem Stehen Orange	sofort Bordeauxroth.[1]
Kaliumbichromat	eine gelbbraun Färbung	rothbrauner Niederschlag.
Kaliumferridcyanid	olivengrüne krystallinische Blättchen	eine dunkelrothe Färbung.
Bromwasser	einen gelblich weissen Niederschlag.	braune Flocken und eine fuchsinrothe Lösung.
Platinchlorid	gelbbraune Lösung	ein rothbrauner Niederschlag.
Goldchlorid	ein brauner Niederschlag	rothe Lösung mit Blaustich und einen Goldspiegel in der Kälte.
Kaliumnitrit	bei sehr verdünnter Lösung eine goldbraune Färbung, bei concentrirterer einen braunen Niederschlag	keine Färbung nur einer lachsfarbigen Niederschlag.
Chlorkalklösung	zuerst rothbraun dann einen hell braun-gelblichen Niederschlag.	dunkelroth, dann eine oliven farbenen Niederschlag.

[1] Krystalle, ähnlich wie bei Orthophenylendiamin entstehen nicht.

Von diesen Reactionen sind die mit Natrium oder Kaliumnitrit genau studirt und entstehen durch Einwirkung von Natriumnitrit auf α-Toluilendiamin ein dem Vesuvin ähnlicher Körper — durch Einwirkung auf β-Toluilendiamin **Azimidotoluol**[1] von der Formel $C_6H_3(CH_3)\left\langle {N \atop N} \right\rangle NH$.

Die andern sehr charakteristischen Reactionen, welche oben angeführt, konnte ich in der Literatur nicht finden und glaube sie veröffentlichen zu sollen, da ja beim Abbau von Azofarben oft Toluilendiamine entstehen, und eine oder die andere Reaction selbst bei Gegenwart anderer Körper Aufschluss über die Stellung geben kann.

Ich erwähnte, dass beim Abbau des **Mononitroazotoluols** ausser Paratoluidin, noch ein Toluilendiamin entsteht; dieses letztere gibt **genau dieselben Reactionen** wie **β-Toluilendiamin** und ist die Structur des **Mononitroazotoluols** (vom Schmp. 80° C.)

$$CH_3\langle C_6H_4 \rangle N = N \langle C_6H_3(NO_2) \rangle CH_3$$

da es beim Abbau in

$$C_6H_4(CH_3)(NH_2) \quad \text{und} \quad C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$$

zerfällt.

Durch Reductionsmittel wie Zinnchlorür in alkoholischer Lösung, oder aber Amonhydrosulfid wird es in ein blassgelbes Amidoderivat reducirt, das mit Salzsäure **nicht** verfärbt wird und ein schwer lösliches Hydrochlorat liefert.[2]

Mit alkalischem Zinnchlorür färbt es sich schwarzviolett, die alkalische Lösung liefert beim Durchleiten von Kohlensäure einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der in Alkalien mit **dunkel-**

[1] Siehe Ladenburg, Bericht der d. chem. Gesellschaft 9, S. 220.

[2] Dasselbe ist ähnlich dem Amidoorthoazotoluol, welches ein fast farbloser Hydrochlorat liefert.

violetter Farbe löslich ist und sich ähnlich verhält wie die aus Azobenzol von mir dargestellten Azonitrolsäuren.[1]

Die Löslichkeit in Äkalien und Fällbarkeit mit Säuren spricht für eine ähnliche Constitution. Versuche über diese eigenthümlichen Reductionsproducte wie über das Orthoamidoparaazotoluol sind eben im Gange.

Dinitroazotoluol.

Das Dinitroazotoluol welches bei directer Nitrirung von Paraazotoluol mit 1·51 Salpetersäure, wie auch bei der Nitrirung von Mononitroazotoluol entsteht, liefert bei der Reduction mit alkoholischem Zinnchlorur ein Diamidoderivat das intensiv gelb gefärbt ist und gelb färbt; das Hydrochlorat desselben ist blassgelb in der Lösung und zeigt gar keine Ähnlichkeit mit dem Chrysoidinen, noch mit den analog zusammengesetzten Diamidoazotoluolen, welche unter ähnlichen Verhältnissen wie die Chrysoidine entstehen.[2] Das dem Chrysoidin entsprechende asymmetrische Diamidoazotoluol, welches aus Diazotoluolnitrat und α-Diamidotoluol gebildet wird, gibt wie alle Chrysoidine ein rothes Hydrochlorat.

Bei vollständigem Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert das Dinitroazotoluol nur Toluilendiaminhydrochlorat und zwar nach den charakteristischen Reactionen mit Ferrichlorid und Kaliumnitrit und dem Schmelzpunkt von 88·5° C. Metaparatoluilendiamin

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 \; 1 \\ NH_2 \; 3 \\ NH_2 \; 4. \end{cases}$$

Das Dinitroazotoluol vom Schmelzpunkt 114° C. ist somit ein symmetrisches Product, dessen Structurformel

$$CH_3\langle\overset{NO_2}{\bigcirc}\rangle N = N\langle\overset{NO_2}{\bigcirc}\rangle CH_3$$

oder aber

[1] Siehe Sitzungsber. d. kais. Akademie, Bd. XCI, S. 207 u. ff.
[2] Siehe „Studie über Azotoluole", diese Berichte 1888, S. 620.
[3] Hoffmann, Bericht der d. chem. Gesellschaft, 10, S. 21l

$$CH_3\langle\quad\rangle N = N \langle\quad\rangle CH_3$$ (with NO_2 on each ring)

ist.

Abbau der Trinitroazotoluole.

Der Abbau der von mir a. a. O. beschriebenen Trinitroderivate des Paraazotoluols erschien mir desshalb wichtig, weil derselbe zu noch ungekannten Triamidotoluolen führen müsste, deren Stellung aus der Entstehungsweise gegeben war.

Das bei 138° C. schmelzende, in wolligen, gelben Nadeln krystallisirende Product, wie auch das bei 189° schmelzende[1] asymmetrisch krystallisirendeTrinitroazotolnol, liefern dieselben Reductionsproducte mit Zinnchlorür und Salzsäure. In dem Falle ist es besser, die berechnete Menge Zinnchlorür mit rauchender Salzsäure zu einem Brei anzurühren und das Nitroproduct in den Brei einzurühren. Zinn und Salzsäure greifen schwerer an.

Die Reductionproducte konnten dadurch getrennt werden, dass beide Basen, von denen eine ein Diamin, die andere ein Triamin war, mit verdünnter Schwefelsäure in Sulfate überführt wurden und das leicht lösliche Triaminsulfat vom schwerer löslichen Diaminsulfat mit Alkohol abgeschieden wurde. Das Toluilendiamin 1, 3, 4 und dieses musste ja hiebei entstehen, weil beide Trinitroproducte aus Dinitroazotoluol gebildet werden, liefert ein Sulfat, das mit Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällt werden kann (s. Beilstein u. Kuhlberg a. a. O.).

Das schwer lösliche Sulfat gibt mit Terichlorid die rothe Färbung und erwies sich überhaupt mit allen Reactionen als Toluilendiamin = 1, 3, 4.

Das Triamidotoluol dessen Hydrochlorat bei der Analyse 43·40 Chlor gab (statt 43·25 theoretisch) ist fest, verfärbt sich leicht an der Luft und krystallisirt in Blättern. Sein Hydrochlorat in röthlichen langen Nadeln, die in Wassser sehr leicht löslich sind.

---

[1] Siehe Sitzungsber. d. kais. Akademie, 1888, S. 6.

Es gibt höchst charakteristische Reactionen:

Mit Ferrichlorid bleibt es in verdünnter Lösung ungefärbt, nach einiger Zeit wird es schwach braunroth.

Kaliumbichromat färbt olivenbraun.

Chlorkalk zuerst rosa, dann entsteht ein brauner Niederschlag.

Kaliumnitrit färbt sehr verdünnte Lösungen rosaroth, concentrirte geben eine schwarzbraune Fällung, Schwefelsäure; die mit einem Tropfen Salpetersäure versetzt, erzeugt eine stahlblaue Färbung.[1]

Nähere Angaben behalte ich mir vor, bis ich eine grössere Partie des Materials verschafft habe.

Folgerungen aus vorliegenden Versuchen auf die Stellung der Trinitroazokrper und des Triamidotoluols.

Das Mononitroderivat hat die Constitution:

NO_2

$CH_3\langle\ \rangle N = N\langle\ \rangle CH_3$

da es beim Abbau

NH_2

$CH_3\langle 1\ 3\ 4 \rangle NH_2$

liefert, das daraus entstehende Dinitroderivat

NO_2 NO_2

$CH_3\langle\ \rangle N = N\langle\ \rangle CH_3$

oder

NO_2

$CH_3\langle\ \rangle N = N\langle\ \rangle CH_3$

NO_2

weil es ebenfalls nur

NH_2

$CH_3\langle\ \rangle NH_2$

gibt.

[1] Letztere Reaction ist der des α-Triamidobenzols 1—2, 3, 4. (CH_3 in 1) ähnlich.

Da nun beide aus dem Dinitroazotoluol entstehende Trinitroazotoluole-Metaparatoluilendiamin und nur ein Triamidotoluol liefern, so kann die Structur derselben nur auf einer Ortsisomerie beruhen, die durch die Formeln

NO_2 $NO_2\ NO_2$

$CH_3\langle\ \rangle N = N \langle\ \rangle CH_3$

oder

NO_2

$CH_3\langle\ \rangle N = N \langle\ \rangle CH_3$

$NO_2\ NO_2$

ausgedrückt werden kann.

Keinesfalls aber kann die Stellung eine solche sein, dass die zwei Nitrogruppen im zweiten Kerne in der Meta- oder Parastellung stehen, da beim Abbau neben einem Toluilendiamin nur ein Triamidotoluol resultirt.

Das Triamidotoluol hat somit die Formel

CH_3

NH_2

NH_2

NH_2

Diese Formel ist insofern wahrscheinlich und begründet, weil dieses Triamidotoluol kein Eurhodin liefert, was doch der Fall wäre, wenn die Nitro-, respective Amidogruppen in der Stellung 1, 2, 4 stünden.

Ausserdem gibt das Triamidotoluol mit Schwefelsäure, der man einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt, eine blaue Färbung, ähnlich der, welche beim benachbarten Triamidobenzol entsteht.[1]

---

[1] Siehe Salkowsky, Ann. Chemie, 163, S. 23.

Azoxytoluole.

In einer vorläufigen Mittheilung, welche in den Berliner Berichten der d. chem. Gesellschaft (1889, Heft 1, S. 40) und einer kurzen Abhandlung ebendaselbst (Heft 8, S. 1172) erschienen, habe ich angegeben, dass aus dem Paranitrotoluol zwei isomere Azoxytoluole bei der Reduction resultiren. Dieselben wurden auch in der vorigen Abhandlung („Studie über Azotoluole" Berichte der kais. Akademie 1888, Bd. XCVII, S, 615) kurz beschrieben, und habe ich die Vermuthung dort ausgesprochen, dass eine eigene Art von Isomerie vorliegen muss, falls der Abbau der Verbindungen wie auch die Bestimmung des Moleculargewichtes ergeben, dass keine Umlagerung stattgefunden und auch kein Polymeriefall vorliegt. Betrachten wir nach unserer heutigen Auffassung den Entstehungsprocess des Azoxytoluols, so kann das Paranitrotoluol nur auf folgende Art reagiren

$$C_6H_4\left\langle{CH_3 \atop NO_2}\right. \quad \left.{CH_3 \atop NO_2}\right\rangle C_6H_4 + 3H_2 = C_6H_4\left\langle{CH_3 \atop N}\right. \;{-}\; \left.{CH_3 \atop N}\right\rangle C_6H_4 + 3aq.$$
$$\diagdown O \diagup$$

Aus der Gleichung geht auch hervor, dass die Structur eine symmetrische sein muss, falls keine Umlagerung bei der Reduction stattfindet. Nun entstehen aber zwei wohl charakteristische Verbindungen, deren Isomerie durch diese Formel nicht ausgedrückt werden kann.

Das bei 70° C. schmelzende Azoxytoluol (siehe Bericht der kais. Akademie, Bd. XCVII, S. 615) habe ich mit α-Azoxytoluol, das bei 75° C. schmelzende als β-Azoxytoluol bezeichnet.

Die neueren Messungen, welche Hofrath v. Zepharovich mir zur Verfügung stellte, wofür ich ihm hier nochmals meinen besonderen Dank ausspreche, ergaben folgendes Resultat.

β-Azoxytoluol, monosymmetrisch

$a = (100) \infty P \infty$	$ar = 54° \; 51'$
$r = (101) - P \infty$	$ar' = 56 \quad 21$
$r' = (\bar{1}01) P \infty$	$rr' = 68$

α-Azoxytoluol, monosymmetrisch

$a:b:c = 1\cdot4971:1:1\cdot0196$

$\beta = 75°\ 30'$

$c = (001)\ oP$		$ca =$	75° 30′
$a = (100)\ \infty P\infty$		$pa =$	55° 26′
$p = (110)\ \infty P$		$pc =$	81° 47′
$\pi = (120)\ \infty P2$		$\pi a =$	70° 58′
$o = (111) - P$		$\pi\pi' =$	38 8
		$\pi p =$	15 19
		$oa =$	56 2
		$oc =$	45 34
		$op =$	36 5
		$o\pi =$	42 6
		$oo =$	72° 37.

Das α-Azoxytoluol krystallisirt in wohl ausgebildeten Tafeln, die honiggelb bis schwefelgelb sind, und zeigen Dichroismus. Das β-Azoxytoluol sind gelbe, haarförmige Krystalle, seideglänzend und nicht dichroistisch.

Beide entstehen bei der Reduction des Paranitrotoluols mit Natriumhydroxyd und Zinkstaub und werden mit bester Ausbeute so dargestellt, dass man weniger als die zu Azotoluol berechnete Menge Zinkstaub nach und nach in das erwärmte Gemisch von Nitrotoluol und Natronlauge (25—30° Bè) einträgt. Die abgegossene reducirte Masse wird vorerst aus heissem Eisessig umkrystallisirt, wobei Paraazotoluol beim Erkalten auf 20—25° C. herausfällt; die Mutterlauge lässt bei freiwilligem Stehen β-Azoxytoluol fallen (dem etwas ein bei 109° schmelzender Körper in geringer Menge beigemengt ist) und die Mutterlauge vom β-Azoxytoluol wird dann mit Wasser gefällt wobei alles α-Azoxytoluol sich abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther können die Azoxytoluole leicht rein erhalten werden.

Bei der Darstellung wurde öfters beobachtet, dass die Menge der Azoxytoluole sehr häufig von der Concentration der Natronlauge und Menge des Zinkstaubes abhängig ist — wird weniger Natronlauge genommen, wobei die Temperatur höher steigt, so entsteht fast gar kein β-Azoxytoluol — beim Verhältniss der Mengen 1 : 1 : 0·9 100 Theile Nitrotoluol 100 c^3 Natronlauge (30° Bè) und 90 Zinkstaub, entsteht fast ebensoviel β-als α-Azoxytoluol.

Da es nicht ausgeschlossen war, dass eine Polymerie vorliegen konnte, so ersuchte ich Prof. Victor Meyer nach der Rault'schen Methode Moleculargewichtsbestimmungen vornehmen zu lassen und verweise ich bezüglich der Daten auf die Abhandlung in den Berichten d. Berl. Gesellschaft.[1] Die Moleculargewichtsbestimmung hat ergeben, dass beide Azoxytoluole der Formel $C_{14}H_{14}N_2O$ entsprechen: berechnet $M = 226$, gefunden für $\alpha = 214$, $\beta = 218$.

Dass keine moleculare Umlagerung bei der Darstellung stattgefunden hat, ergab der Abbau mit Zinn und Salzsäure; beide Azoxytoluole liefern dabei Paratoluidin und wurde dasselbe nicht nur analytisch, sondern auch durch das Acetylderivat (Schm. 147° C.) constatirt.

Ich habe in der oben citirten Abhandlung (Berl. Ber. Hft. 8, S. 1173) die Vermuthung ausgesprochen, dass der Azoxytoluolen eine andere Formel zukommt als dem Azoxybenzol und folgende Formel vorgeschlagen:

CH_3 — C_6H_3 — N—O (Ring) | N—H — C_6H_4 — CH_3 und CH_3 — C_6H_3 — O—N (Ring) | N—H — C_6H_4 — CH_3

welche freilich nur als Schema dienen kann zur Erklärung der stereochemischen Isomerie beider Körper.

Zu dieser Formel wurde ich durch das eigenthümliche Verhalten der beiden Azoxytoluole gegen Reductionsmittel geführt.

Während das Azoxybenzol nach Untersuchungen H. Schmidt und G. Schultz,[2] sowie nach eigenen Versuchen in Anilin und

---

[1] J. V. Janovsky und K. Raimann, Über zwei aus dem Paranitrotoluol entstehende isomere Azoxytoluole, Ber. d. d. chem. Gesellschaft, 1889, S. 42.

[2] Berichte der deut. chem. Ges., 12—484, Ann. 207, S. 325.

nur zum geringsten Theile in Hydrazobenzol, beziehungsweise Benzidin durch Zinnchlorur und überhaupt durch kräftige Reductionsmittel überführt wird, verhalten sich die aus dem Paranitrotoluol darstellbaren Azoxytoluole wesentlich anders. Sie liefern mit einer alkoholischen Lösung von Zinnchlorur versetzt und mässig erwärmt Verbindungen, die in Säuren unlöslich sind, und die mit Wasser gefällt werden. Diese Verbindungen sind Hydroverbindungen, deren Constitution wahrscheinlich:

CH_3 — C_6H_4 — N—OH | N—H — C_6H_4 — CH_3 beziehungsweise CH_3 — C_6H_4 — HO—N | N—H — C_6H_4 — CH_3

ist

Die Hydroverbindungen krystallisiren beide in blassgelben Krystallen, und zwar die aus α-Azoxytoluol in langen Nadeln, die flach sind und einen Schmelzpunkt von 67° C. besitzen, während die Hydroverbindung des β-Azoxytoluols einen Schmelzpunkt von 70° C. hat. Diese Verbindungen lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit kirschbrauner Farbe.

Experimentelle Versuche über Azoxytoluole.

Da der Isomeriefall der Azoxytoluole ein stereochemischer ist und nur eine Analogie bietet zu den stereochemischen Isomerien, die Victor Meyer in seiner Arbeit über Dioxyme und Monoxyme des Benzils beschrieben, so war es nöthig festzustellen, wie sich die zwei Azoxytoluole gegen Reagentien verhalten und in ihren Derivaten von einander verschieden sind.

Zum Studium dieser Reactionen wurden beide Azoxytoluole unter gleichen Umständen bromirt und nitrirt und ergaben die Versuche folgendes Resultat.

Behandelt man die Lösung des α-Azoxytoluols in Eisessig mit der theoretisch berechneten Menge Brom, erhitzt das Gemisch r eine Stunde am Wasserbade und lässt nachher erkalten, so

fällt beim Verdünnen mit Wasser ein gelbes krystallinisches Product heraus, das mit heissem Alkohol leicht in zwei Producte getrennt werden kann. Das schwerer lösliche Derivat ist gelb, krystallisirt in tafelförmigen monosymmetrischen Krystallen die die Combination von $OP . \infty P2 . \infty P\infty$ zeigen. Der corrigirte Schmelzpunkt ist 93° C.

Die Analyse der Substanz wurde so ausgeführt, dass dieselbe mit reinem Calciumoxyd geglüht wurde.

Das Mittel mehrerer Analysen ergab 26·34% Brom (berech. 26·18), somit ist das erste Reactionsproduct ein Monobromazoxytoluol $C_{14}H_{13}BrN_2O$.

Die Stellungsfrage des Bromproductes wurde durch Abbau mit Zinn und Salzsäure ermittelt, und resultirte neben Paratoluidinhydrochlorat ein Bromparatoluidinhydrochlorat vom Schmelzpunkte 226° C.; dasselbe gab eine Base, welche identisch ist mit dem Metabromparatoluidin $C_6H_3\begin{cases} CH_3 & 1 \\ Br & 3 \\ NH_2 & 4 \end{cases}$, somit ist die Formel des Bromderivates $CH_3 . C_6H_4N \underset{O}{\diagdown\!\diagup} N . \underset{1}{C_6H_3} . \underset{3}{Br} . \underset{4}{CH_3}$ wenn wir die übliche Schreibweise für die Azoxyverbindungen zu Grunde legen: also ein Orthobrom azoxytoluol, somit steht das Brom in der Stellung 2 gegen die $-N\underset{O}{\diagdown\!\diagup}N=$Gruppe.

Neben diesem Orthobromazoxytoluol bildet sich noch ein zweites in sternförmigen, orangerothen Krystallen aus der Mutterlauge anschiessendes Bromid, das nach Messungen von Hofrath V. v. Zepharovich ebenfalls monosymmetrisch ist und der Combination $mP\infty . \infty P_2 . \infty P\infty$ entspricht. Dieses Bromid hat den Schmelzpunkt 63° C. Es scheidet sich auch aus Petroleumäther und Aceton in den charakteristischen Büscheln aus, selten (aus sehr verdünnten Lösungen) in einzelnen, einige Millimeter grossen Krystallen. Die Analysen desselben ergaben insoferne ein eigenthümliches und überraschendes Resultat als sie zu einer Formel $C_{28}H_{27} . BrN_4O_2$ führen; ich erhielt Br = 14·59%, 14·92%, 15·03%, 14·74%[1] statt theoret. berecl

[1] Monobromazoxytoluol enthält 26·18. Br.

Product ist somit ein Anlagerungsproduct von 1 Molekül Bromazoxytoluol und 1 Molekül Azoxytoluol. Mit Zugrundelegung der üblichen Formel der Azoxytoluole $C_7H_7N{-}N{-}C_7H_6Br$ (mit O-Brücke zwischen den beiden N) wahrscheinlich

$$\begin{array}{l} C_7H_7N{-}N.C_7H_6Br \\ \quad | \quad\; | \\ \quad O \quad O \\ \quad | \quad\; | \\ C_7H_7N{-}N.C_7H_7 \end{array}$$

aber auch bei Zugrundelegung der Formel

$$C_7H_7-N-NC_7H_5\begin{matrix} Br \\ O \end{matrix} \quad (N \text{ mit } H, \ N \text{ mit } O \text{ verbunden})$$

ein gleich constituirter Körper, wie aus den Structurformeln ersichtlich

und

$$\begin{array}{c} x. \\ CH_3\langle\bigcirc\rangle N-N\langle\bigcirc\rangle CH_3 \\ \;\; | \quad | \\ \;\; H \quad O \\ O \quad H \\ CH_3\langle\bigcirc\rangle N-N\langle\bigcirc\rangle CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} x. \\ CH_3\langle\bigcirc\rangle N-N\langle\bigcirc\rangle CH_3 \\ | \quad | \\ O \quad O \\ | \quad | \\ CH_3\langle\bigcirc\rangle N-N\langle\bigcirc\rangle CH_3 \end{array}$$

Auch das β-Azoxytoluol reagirt mit Brom in eisessigsaurer Lösung, doch verläuft die Reaction anders als beim α-Azoxytoluol. Bei normalem Verlauf, wenn die Erwärmung auf 100° C. vorgenommen wird und dann die berechnete Brommenge eingetragen wird, scheidet sich ein in blassgelben monosymmetrischen Prismen krystallisirendes Mobrom-β-azoxytoluol aus, welches bei 88° C. schmilzt und in Aceton, Äther, Petroleumäther leicht löslich ist. Aus Alkohol umkrystallisirt, (in welchem es ziemlich schwer löslich ist) ist es hell gefärbt. Die Analyse ergab $Br = 26 \cdot 19\%$ und $26 \cdot 24\%$.

Die Formel ist somit auch $C_{28}H_{27}BrN_2O_4$.

Beim Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert das Bromid ein Orthobromparatoluidin $C_6H_3\begin{matrix} CH_3 \; 1 \\ Br \; 2 \\ NH_2 \; 4 \end{matrix}$, dessen Hydrochlorat bei 202—203° C. schmilzt.

Die Structur des Productes ist bei Annahme der gebräuchlichen Formel

$$CH_3C_6H_4.N{-}N.C_6H_3.\begin{matrix} / CH_3\ 4 \\ \backslash Br\ 3. \end{matrix} \quad (N{-}N \text{ durch } O \text{ verbrückt})$$

Wird bei der Darstellung mit Eisessig längere Zeit gekocht, so scheidet sich ein Bromadditionsproduct des Paraazotoluols in grünschillernden, rubinrothen (dichroistischen) Pyramiden aus, das beim Umkrystallisiren aus Alkohol Brom abgibt, und reines Paraazotoluol (144° C. Schmp.) liefert.

Die essigsaure Mutterlauge liefert dann wenig β-Azoxybromtoluol, dagegen reichlich das beim α-Azoxybromtoluol beschriebene Bromid von $C_{28}H_{27}BrN_4O_2$.

Somit muss bei längerer Einwirkung von Eisessig und Brom eine Umlagerung des β-Azoxytoluols in α-Azoxytoluol, stattfinden. Diese auffallende Erscheinung, welche meines Wissens nach nur bei stereochemischen Isomerien (wie z. B. dem Benzilmonoximen) beobachtet wurde und nur ausnahmsweise und unter hohen Temperaturen vor sich geht, wie bei der Umlagerung von Brenzcatechin in Resorcin oder Salicylsäure in Paraoxybenzoësäure, erklärt auch den Umstand, dass die Isomerien bei Anwendung verschiedener Temperatur während der Darstellung derselben, in ungleichen Mengen gebildet werden, ja mitunter das β-Azoxytoluol nur spurweise entsteht.

Aber auch noch eine andere Thatsache spricht für die Umlagerung des β-Azoxytoluols in das α-Azoxytoluol, welche durch einfache Erwärmung mit neutralen Körpern nicht gelungen ist; es ist das Verhalten der beiden Azoxytoluole gegen Salpetersäure.

Mit einer Salpetersäure von der Dichte 1·42 werden beide Azoxytoluole in Nitroderivate und zwar Mononitroderivate verwandelt. Das α-Azoxytoluol liefert dabei goldgelbe, asymmetrische Prismen vom Schmelzpunkte 51° C.; dieselben lösen sich leicht in Äther, Alkohol und krystallisiren aus letzteren gut heraus. Reductionsmittel verwandeln es in ein Amidoazoxytoluol, das sich in Salzsäure mit gelber Farbe löst. Das β-Azoxytoluol liefert mit Salpetersäure unter gleichen Umständen ein orangerothes

Product, das bei 82° C. schmilzt und in langen, brillantglänzenden Nadeln krystallisirt.

Beide Azoxytoluole lösen sich in rauchender Salpetersäure (1·51) mit blassgelber Farbe und liefern ein einziges Trinitroderivat, welches asymmetrisch ist, in kurzen Prismen mit *OP* krystallisirt und den Schmelzpunkt von 196° C. besitzt.

Gegen Phenylhydrazin verhalten sich die Azoxytoluole verschieden und liefern beide eigenthümliche Verbindungen unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Über diese Reaction wie auch über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Azoxybenzol sind Versuche im Gange und werde ich bald in der Lage sein über selbe zu berichten.

XVII. SITZUNG VOM 11. JULI 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft I (Jänner 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Die Anthropologische Gesellschaft in Wien übermittelt die Einladung zu der vom 5. bis 10. August d. J. in Wien stattfindenden gemeinsamen Versammlung der Deutschen- und der Wiener Anthropologischen Gesellschaft.

Das c. M. Herr Prof. V. v. Ebner übersendet eine Arbeit aus dem histologischen Institute der k. k. Universität in Wien von dem Assistenten dieses Institutes Dr. J. Schaffer: „Über den feineren Bau fossiler Knochen".

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Über complexe Primzahlen".

Herr Prof. Dr. Veit Graber in Czernowitz übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Vergleichende Studien über die Embryologie der Insecten und insbesondere der Musciden".

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung des c. M. Prof. Franz Exner: „Beobachtungen über atmosphärische Elektricität in den Tropen," I.

Prof. v. Lang übergibt ferner eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Josef Tuma, dieselbe führt den Titel: „Über Beobachtung der Schwebungen zweier Stimmgabeln mit Hilfe des Mikrophones".

Das w. M. Hofrath v. Barth überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Über Oxydationsproducte des Chinoïdins," von Dr. H. Strache.
2. „Zur Chemie der Gerbsäuren," von C. Etti.

Herr Dr. J. v. Hepperger, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Integration der Gleichung für die Störung der mittleren täglichen siderischen Bewegung des Biela'schen Kometen durch die Planeten Erde, Venus und Mercur".

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine in Gemeinschaft mit Herrn Fleissner ausgeführte Arbeit: „Über Alkylirung von Oxychinolin".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Cora Guido, Cenni generali intorno ad un viaggio nella Bassa Albania (Epiro) ed a Tripoli di Barberia. Torino, 1875; 4°.

Über Dithiocarbonsäuren des Resorcins und Pyrogallols

von

E. Lippmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1889.)

Dithiodioxybenzoesäure. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Kaliumxanthogenat und Resorcin, so entsteht durch Eintritt einer Carbthioxylgruppe CS_2H das Kaliumsalz einer Resorcindithiocarbonsäure [1]

$$C_6H_4(HO)_2 + C_2H_5O - CS - SK = C_2H_5HO + C_6H_3(HO)_2CS_2K.$$

Diese Verbindung wurde bereits 1883 von Prof. Cyrill Reichl auf demselben Wege dargestellt, analysirt und Resorcinxanthogein genannt und im Programm [2] der ersten deutschen Oberrealschule veröffentlicht, welche Thatsache mir erst nach meiner ersten Publication bekannt wurde.

Indessen beschränkt sich Reichls Untersuchung speciell auf die Farbstoffnatur der Thiosäure. Versuche zur Feststellung ihrer Structur hat er nicht mitgetheilt.

50 *g* Resorcin werden mit 80 *g* Kaliumxanthogenat bei Gegenwart von wenig Alkohol in einem dickwandigen Filtrirkolben, unter Druck 12 Stunden auf 100° C. erhitzt, nachdem man sich überzeugt hatte, dass die Ausbeute an Säure beim Erhitzen unter Atmosphärendruck viel zu wünschen übrig liess. Der intensiv rothgefärbte Kolbeninhalt wird in viel Wasser

---

[1] Monatshefte 1888, Märzheft.

[2] Prag 1883. Programm der ersten deutschen Staats-Oberrealschule.

gegossen, mit HCl angesäuert, und der entstandene hellgelbe Niederschlag mit der Pumpe abgesaugt. Derselbe wird mit Baryumcarbonat oder verdünntem Ammon gekocht, wobei eine amorphe rothbraune Substanz ungelöst zurückbleibt, der entschieden der Säurecharakter abgeht. Versetzt man das Filtrat mit Säure, so fällt die Thiosäure in gelben Nadeln, welche zur Reinigung aus heissem, nicht kochendem Wasser umkrystallisirt wurden. Man erhält auf diese Weise 60 Procent der theoretischen Ausbeute.

Alkohol Äther, lösen diese Substanz leicht, während Benzol selbst bei Siedhitze wenig aufnimmt.

Man erhält auf diese Weise kleine gelbe Nadeln, welche die Haut, wie Seide, Wolle stark gelb färben, welche Farbe bei Gegenwart eines Alkali in Orange übergeht. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich, jene der schweren Metalle, wie Blei, Silber, Kupfer, dunkelbraune amorphe leicht zersetzliche, desshalb unerquickliche Niederschläge. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 131° C., wobei wahrscheinlich Resorcin entsteht.

I. 0·2508 *g* lufttrockener Substanz gaben mit Ätznatron und Salpeter im Silbertiegel geschmolzen, angesäuert, mit Chlorbaryum gefällt, 0·6221 *g* Baryumsulfat.

II. 0·2747 *g* gaben nach Carius im Rohre mit Salpetersäure oxydirt 0·6221 *g* Baryumsulfat.

III. 0·284 *g* gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4293 *g* CO_2 und 0·0965 *g* H_2O.

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_3(HO)_2CS_2H+H_2O$
	I	II	III	
S.....	31·11	30·09	—	31·36
C.....	—	—	41·22	41·17
H.....	—	—	3·77	3·92

0·3684 *g* lufttrockener Säure verloren bei 70—80° C. 0·032 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)_2CS_2H+H_2O$
H_2O.....	8·7	8·81

0·3146 *g* derselben wasserfreien Substanz gaben nach Carius im Rohre mit Salpetersäure erhitzt 0·793 *g* Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)_2CS_2H$
S	34·61	34·41

Die wasserfreie Dithiosäure zersetzt sich bereits bei 124 bis 125° C.

Überführung der Thiosäure in β-Resorcylsäure.

Wie bereits in der ersten Mittheilung ausgeführt wurde, findet dieselbe leicht statt, wenn die Säure mit einer concentrirten Kalilauge in einer Nickelschale auf dem Sandbade erhitzt wird. 50 *g* Säure wurden mit einer Lösung von 250 *g* Ätzkali in wenig Wasser langsam erwärmt, und die Temperatur an einem in einer Metallhülse befindlichen Thermometer abgelesen. Bei 120° C. findet der Umschlag der feurig rothen Färbung in Braun statt. Es wurde bis zur Vollendung der Reaction auf 130—140° C. erhitzt, wo bei einer herausgenommenen Probe nach dem Ansäuren Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen. Der Schaleninhalt wird dann wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, welcher abdestillirt, eine mehr oder weniger braune Säure hinterlässt, welche in Wasser gelöst mit so viel Bleiacetat versetzt wird, als zur Fällung nöthig erscheint. Das mit H_2S entbleite Filtrat wird dann zur Krystallisation eingedampft, aus welchem sich bald Nadeln von der Zusammensetzung $C_7H_6O_4 + 1^1/_2 H_2O$ ausscheiden.

Die in der ersten Abhandlung ausgesprochene Vermuthung, dass die so erhaltene Resorcylsäure ein Gemenge verschiedener Isomeren vorstellt, hat sich nicht bestätigt. Das früher erhaltene Präparat war durch Spuren einer mit Bleizucker fällbaren Substanz wahrscheinlich verunreinigt. Wiederholte Versuche, die Natur derselben festzustellen, scheiterten stets an ihrer geringen Menge. Nur so viel konnte in Erfahrung gebracht werden, dass die mit Bleiacetat gefällte Substanz nicht den Charakter einer Resorcylsäure zeigt. Die auf diese Weise gereinigte Säure verlor wie früher bei 112° C. ihr Krystallwasser und zeigte bei verschiedenen Darstellungen rasch erhitzt, den Schmelzpunkt 204—205° C.

Hiebei zersetzt sie sich in CO_2 und Resorcin, welches mit Phtalsäureanhydrid, durch die Baeyr'sche Fluoresceinreaction nachgewiesen werden kann.

Die wässerige Lösung der Säure gibt mit verdünntem Eisenchlorid eine dunkelrothe, mit Chlorkalk, eine violette Färbung, die bei weiterem Zusatz gelbbraun wird.

0·2674 *g* lieferten mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·5345 *g* CO_2 und 0·1006 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(HO)_2COOH$
C	54·51	54·54
H	4·1	3·9

Silbersalz. Dasselbe wurde durch Fällen des Ammonsalzes mit Silbersalpeter, Absaugen des weissen käsigen Niederschlages und Trocknen im Vacuum erhalten.

0·1975 *g* gaben geglüht 0·0807 *g* metallisches Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OH)_2COO\,Ag$
Ag	41·11	41·37

Die übrigen Salze dieser Phenolcarbonsäure, wie das Kalium, Baryum, Kupfersalz erwiesen sich als identisch mit den von Senhofer und Brunner untersuchten Salzen der unsymmetrischen *m*-Dioxybenzoesäure oder β-Resorcylsäure.[1]

Da nun bei der niedrigen Temperatur der Entschweflung eine Umlagerung der Molekule unwahrscheinlich ist, so muss die Structur der correspondirenden Thiosäure als *m*-Dithiodioxybenzoesäure aufzufassen sein.

Dithiopyrogallolcarbonsäure. Ihre Darstellung erfolgt ganz analog wie bei der vorher erwähnten Dithioresorcincarbonsäure, indem man äquivalente Kaliumxanthogenat und Pyrogallo unter Druck am Wasserbade längere Zeit erhitzt. Der intensiv rothe Kolbeninhalt wird in viel Wasser gegossen angesäuert, wo dann die Thiosäure als krystallinische gelbe Verbindung ausfällt.

---

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, 13.

Dieselbe wird durch Erwärmen mit H_2O zersetzt, ist in Alkohol, Äther leicht löslich.

Aus wässerigem Weingeist konnte sie unzersetzt als schöne glänzende, wie Mussivfgold flimmernde Blättchen erhalten werden, welche bei 70° C. ihr Wasser verloren und dann bei 154° C. unter Zersetzung schmolzen.

I. 0·316 *g* lufttrockener Substanz gaben nach Carius mit Salpetersäure im Rohre oxydirt, mit Chlorbaryum gefällt, 0·6659 *g* Baryumsulfat.

II. 0·3622 *g* Substanz gaben verbrannt 0·5058 *g* CO_2 und 0·1163 *g* H_2O.

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_2(HO)_3CS_2H+H_2O$
S	28·9	—	29·0
C	—	38·1	38·18
H	—	3·6	3·63

0·364 *g* lufttrockener Säure verloren bei 70° C. 0·028 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(HO)_3CS_2H+H_2O$
H_2O	7·69	8·1

I. 0·286 *g* wasserfreier bei 70° C. getrockneter Säure lieferten nach Carius mit NO_3H im Rohre oxydirt 0·6485 *g* Baryumsulfat.

II. 0·3407 *g* Säure lieferten 0·5064 *g* CO_2 und 0·0952 *g* Wasser.

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_7H_2(HO)_3CS_2H$
S	31·13	—	31·68
C	—	41·71	41·58
H	—	3·1	2·9

Überführung der Thiosäure in Pyrogallolcarbonsäure.

Dieselbe erfolgt, wenn man die Thiosäure mit der 4—5-fachen Menge Kalihydrat, bei Gegenwart von wenig Wasser auf 120—130° C. im Sandbade erhitzt. Nachdem der Schalen-

inhalt erkaltet, wird er mit viel H_2O verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und wiederholt ausgeäthert. Nachdem der Äther abdestillirt ist, bleibt ein gelbbrauner Rückstand zurück, dieser wird in verdünntem Ammon gelöst, von einem kleinen Niederschlag getrennt, angesäuert und wiederholt mit Äther extrahirt. Jetzt bleibt die Säure als hellgelbe krystallinische Substanz zurück. Diese wurde mit Zinnchlorür zur Entfärbung versetzt, das von dem bräunlichen Niederschlag getrennte Filtrat mit H_2S entzinnt und zur Krystallisation eingeengt. Man erhielt auf diese Weise seidenglänzende, schneeweisse Nadeln, deren Identität durch nachfolgende Untersuchung mit der von Senhofer und Brunner[1] dargestellten Pyrogallolcarbonsäure bewiesen wurde. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Äther löst grössere Mengen, während Benzol nur wenig aufnimmt. Mit verdünntem Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung, die bei weiterem Zusatz braungrün wird. Ätzbaryt wie Kalkwasser verursachen charakteristische blaue Fällungen. Silbernitrat reducirt bereits in der Kälte die ammoniakalische Lösung, während eine Fehling'sche Lösung erst bei langem Kochen reducirt wird.

Das Blei, Baryt wie Kalksalz sind in H_2O schwer löslich. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen auf 190—200° C. unter theilweiser Sublimation und Schwärzung. Endlich veränderte sich diese Oxycarbonsäure nur wenig beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 140° C.

0·265 *g* wasserfreier Säure lieferten 0·480 *g* CO_2 und 0·095 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(HO)_3COOH$
C	49·39	49·41
H	3·97	3·98

Nur die Wasserbestimmung der bei 120° C. getrockneten Säure ergab, dass diese abweichend von den Angaben von Senhofer mit 2 Molekül H_2O krystallisiren kann. Indessen weiss man, dass z. B. die früher erwähnte β-Resorcylsäure unter ver-

[1] Senhofer und Brunner, M. 1.

schiedenen Umständen mit $3\,H_2O$, mit $^1/_2\,H_2O$, $2^1/_2\,H_2O$ und $1^1/_2$ Molekülen krystallisirt!

0·347 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 120° C. 0·0592 *g* H_2O.



	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(HO)_3COOH+2H_2O$
H_2O	17·2	17·47

Da bei der Umwandlung der Thiosäure in Pyrogallolcarbonsäure nur diese letztere bei einer Temperatur, die jede molekulare Umlagerung ausschliesst, entsteht, so ist die Structur beider Verbindungen eine gleiche, d. h. die Stellung der Carbthioxylgruppe CS_2H zu den 3 Hydroxylgruppen ist 1, 2, 3, 4 wie jene der Carboxylgruppe zu den letzteren.

Über Oxydationsproducte des Chinoïdins

von

Dr. H. Strache.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1889.)

Gelegentlich einer im Gange befindlichen Untersuchung über „Orthodicarbonsäuren des Pyridins“ [1] wurden grössere Mengen Cinchomeronsäure benöthigt. Es schien mir daher wünschenswerth, die bis nun gebräuchliche, von Weidel und v. Schmidt [2] angegebene Darstellung derselben aus dem Chinin durch eine billigere zu ersetzen. Ich wählte die bei der Darstellung des Chinins abfallenden, harzigen Nebenproducte, welche im Handel unter dem Namen Chinoïdin erhältlich sind, zum Ausgangsmaterial.

Je 200 *g* desselben wurden in haselnussgrossen Stücken mit 3 *k* roher, conc. Salpetersäure übergossen und die unter Selbsterwärmung beginnende Einwirkung durch 5—6 tagelanges Kochen unter Erneuerung der verdampfenden Säure unterstützt, bis Ammoniak in der verdünnten Lösung keinen Niederschlag mehr erzeugte. Zur Oxydation von 800 *g* Chinoïdin wurden auf diese Weise 26 *k* Salpetersäure verbraucht.

Nach dem Vertreiben der Säure am Wasserbade und wiederholtem Eindampfen mit Wasser krystallisirte beim Erkalten des dicken Syrups eine geringe Menge (7·3 *g*) eines blauen Kupfersalzes aus [3], das sich durch alle Eigenschaften (Schmelzpunkt 247°

---

[1] Goldschmiedt und Strache, Monatshefte für Chemie, X, 156.

[2] Ber. d. d. chem. Gesellschaft, XII, 1146.

[3] Das verarbeitete, von Merck bezogene Chinoïdin war kupferhältig; ebenso zeigte ein seit circa 20 Jahren in der hiesigen Sammlung befindliches Präparat einen beträchtlichen Kupfergehalt.

bis 248°) der hieraus erhaltenen Säure als α-pyridintricarbonsaures Kupfer erwies. Der von diesem durch Absaugen getrennte Syrup lässt beim Verdünnen mit kaltem Wasser ein braunes Harz fallen, welchem siedendes Wasser einen dunkelgelben amorphen Körper entzieht. Nach dem Abfiltriren vom ausgeschiedenen Harze wird durch einen grossen Überschuss essigsauren Kupfers ein grüner Niederschlag (*A*) gefällt, welcher sich bei mehrtägigem Stehen bedeutend vermehrt. Die hievon filtrirte, stark saure, kupferhaltige Lösung scheidet nach dem Einengen die Hauptmenge der vorhandenen Cinchomeronsäure krystallinisch aus. Nach einigem Stehen wurden zwei weitere Krystallisationen (*B*) erhalten und zum Schluss abermals eine krystallinische Ausscheidung von Cinchomeronsäure in Form ihrer Salpetersäureverbindung. Abermaliges Verdünnen mit viel kaltem Wasser fällte erst Harz, dann einen gelben Niederschlag (*C*). Aus der von diesem getrennten Flüssigkeit fällt Natriumacetat durch Neutralisation der freien Salpetersäure eine bedeutende Menge eines gelbgrünen Kupfersalzes einer syrupösen Säure, die sich beim Eindampfen ihrer Lösung zersetzt. Sie wurde nicht näher untersucht. Dagegen lässt sich aus der von jenem Kupfersalze abfiltrirten Lösung durch Entfernen des überschüssigen Kupfers mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen eine kleine Menge einer mit den Krystallisationen *B* zu vereinigenden Ausscheidung gewinnen.

Die Fällung *A* enthält α-Pyridintricarbonsäure als Kupfersalz, Cinchomeronsäure als freie Säure und ausserdem eine beträchtliche Menge des oben erwähnten amorphen Körpers. Die Trennung der drei Substanzen gelingt durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, welches nahezu reines pyridintricarbonsaures Kupfer ungelöst lässt. Die Verdampfungsrückstände der wässerigen Lösung enthalten Cinchomeronsäure. Sie wurden einmal aus Wasser umkrystallisirt, dann in concentrirter Salzsäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich die Salzsäureverbindung der Cinchomeronsäure in prächtigen Krystallen ab.

Die α-Pyridintricarbonsäure wurde nach Zerlegen ihres Kupfersalzes durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkte 247°—248° erhalten, welche den für diese Säure charakteristischen Kr[illegible] besassen.

0·3677 *g* Substanz verloren bei 105°—110° 0·0419 *g* H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_6+1^1/_2H_2O$
H_2O.....11·40%	11·35%.

Ihre Identität konnte ferner durch die Rothfärbung ihrer wässerigen Lösung mit Eisenvitriol festgestellt werden.

Die Cinchomeronsäure wurde mittelst ihrer Salzsäure-Verbindung gereinigt; sie schmolz bei 257°—258°. Bei längerem Erhitzen auf 100° gibt sie alle Salzsäure ab.

0·2584 *g* Substanz verloren 0·0434 *g* HCl.

Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4.HCl$
HCl.....16·79%	17·93%.

Die Differenz von über 1% ist durch das leichte Verwittern der Krystalle an der Luft zu erklären.

Die Cinchomeronsäure liess sich durch das charakteristische Verhalten ihres Kupfersalzes, welches in der Kälte löslicher ist, als in der Hitze, identificiren.

Die Krystallisationen *B* bestehen im Wesentlichen aus Cinchoninsäure. Sie wurden durch Fällen ihrer siedenden wässerigen Lösungen mit Kupferacetat, Zerlegen des erhaltenen dunkel-blauvioletten Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und schliessliches Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt und so theils in Nadeln, theils in monoklinen Tafeln, beide vom Schmelzpunkt 253°, krystallisirt erhalten. Eine Krystallwasserbestimmung der letzteren ergab ein mit dem aus der Formel $C_{10}H_7NO_2+2H_2O$ berechneten übereinstimmendes Resultat:

0·0971 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0175 *g* H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2+2H_2O$
H_2O ....18·02%	17·22%.

Dem Niederschlag *C* liess sich durch salzsäurehaltiges Wasser wenig Cinchomeronsäure entziehen. Der ungelöst gebliebene, nur mehr wenig gefärbte Rückstand löst sich leicht in

heisser concentrirter Salzsäure; beim Erkalten krystallisiren hübsche Blätter eines chlorwasserstoffsauren Salzes, welches sich schon durch seine Krystallform wesentlich von dem der Cinchomeronsäure unterscheidet. Durch Erwärmen mit Wasser lässt sich diesem die Salzsäure leicht entziehen. Die Analysenresultate des unlöslichen Rückstandes wiesen auf eine Nitrochinolin-monocarbonsäure hin (55·46 statt 55·05% C und 3·43 statt 2·75% H); sie schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung. Durch Sublimation des salzsauren Salzes erhielt ich unter Verlust von Chlorwasserstoff und Kohlensäure farblose, perlmutterglänzende Blättchen. Sie sind in heissem Wasser schwer löslich, man erhält sie hieraus beim Erkalten in feinen, seideglänzenden biegsamen Nadeln vom Schmelzpunkt 153°—154°.

Die Substanz reagirt in wässeriger Lösung neutral, ist unlöslich in Kalilauge, leicht löslich in verdünnten Säuren. Ebenso löst sie sich leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Benzol, wenig in kaltem Alkohol und Äther. Ihre Analyse ergab Zahlen, welche auf ein Nitrochinolin deuten:

I.[1] 0.1967 *g* Substanz lieferten 0·0646 *g* Wasser und 0·4438 *g* Kohlensäure.

II. 0·1919 *g* Substanz gaben 27·5 C. Stickstoff bei 25° und 751 *mm* Druck.

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_6(NO_2)N$
	I.	II.	
C	61·53	—	62·07
H	3·65	—	3·44
N	—	15·78	16·09

Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher aus heisser, verdünnter Salzsäure in kleinen Nadeln krystallisirt erhalten werden kann.

Die Eigenschaften der Substanz stimmen mit denen des *ana*-Nitrochinolins von La Coste[2] überein; La Coste gibt den Schmelzpunkt 149°—150° an.

---

[1] Die Analyse wurde nach der von Blau angegebenen Modification rt.

r. d. d. chem. Gesells. XVI, 669.

Ich erhielt bei der Oxydation von 800 *g* Chinoïdin mit 26 *k* Salpetersäure.

73 *g* α-Pyridintricarbonsäure	= 9·1%	entsp.	6·4%	Cinchomeronsäure
48 *g* HCl-Cinchomeronsäure	= 6·0%	„	4·9%	„
34 *g* Cinchoninsäure	= 4·3%	„	4·0	„
		Summe..	15·3%	Cinchomeronsäure.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass ich bei Oxydation des Chinins mit Salpetersäure nach Weidel und v. Schmidt's Angaben eine Ausbeute von 44·2% erzielte,[1] während letztere nur 28% des angewandten Alkaloïds an Cinchomeronsäure erhielten.

Die theoretisch möglichen Ausbeuten sind, je nachdem aus einem Moleküle Chinin 1 oder 2 Moleküle Cinchomeronsäure entstehen, 51·4% respective 102·8%. Die von mir erhaltene Ausbeute kommt der für 1 Molekül berechneten so nahe, dass es, mit Rücksicht auf die erfahrungsgemäss bei ähnlichen Oxydationen erreichbaren wahrscheinlich wird, dass aus einem Moleküle Chinin nicht ein, sondern zwei Moleküle Cinchomeronsäure entstehen, somit beide Stickstoffatome an der Bildung derselben betheiligt sind.

Die Kosten der Ausgangsmateriale (Chinin, respective Chinoïdin und Salpetersäure) belaufen sich zur Darstellung von 100 *g* Cinchomeronsäure bei Anwendung von Chinin auf circa 22 M., bei Anwendung von Chinoïdin auf 11 M., dagegen ist die Darstellung aus letzterem eine umständlichere.

[1] Ausserdem erhielt ich circa 1·5% α-Pyridintricarbonsäure.

Zur Chemie der Gerbsäuren

(I. Abhandlung)

von

C. Etti.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

In den Jahrgängen I, p. 262 und IV, p. 512 dieser Zeitschrift veröffentlichte ich das Ergebniss meiner Untersuchungen über zwei Gerbsäuren, wovon die eine aus der Rinde von *Quercus Robur* L. mit der empirischen Formel $C_{17}H_{16}O_9$ und die andere aus der Rinde der in Ungarn häufig vorkommenden *Quercus pubescens* W. mit der empirischen Formel $C_{20}H_{20}O_9$ dargestellt wurde.

Die Thatsachen, welche diese Untersuchungen lieferten, führten mich zu folgenden Schlüssen:

1. Die Gerbsäuren kommen in der Rinde der genannten Eichen in zweierlei Formen vor als Gerbsäure und als deren Anhydrid.

2. Die in Wasser beinahe unlöslichen Gerbsäuren führen als Bestandtheil keine Zuckerart mit, sind daher nicht als Glycoside anzusehen, es ist in ihnen als Grundsubstanz nicht Tannin vorhanden, sondern eine mit diesem isomere Verbindung, eine aus zwei Molekülen Gallussäure unter Verlust von einem Molekül Wasser entstehende Ketonsäure von der Constitution $C_6H_2(OH)_3$ $CO-C_6H(OH)_3COOH$, die ich Gallylgallussäure nannte. Die erwähnten Gerbsäuren unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung dadurch, dass in der Ketonsäure bei der

ersteren der Wasserstoff von drei Phenolhydroxylen durch Methyl, bei der anderen sowohl im Kern ein Wasserstoffatom, als auch drei Wasserstoffatome in den Phenolhydroxylen substituirt sind.

Dass diesen Gerbsäuren die erwähnte Ketonsäure zu Grunde liege, dafür war es damals für mich nur möglich, einen apagogischen Beweis zu liefern, zu dem folgende einfache Thatsachen als Stütze dienten. Kocht man die Gerbsäuren auf freiem Feuer mit verdünnter Schwefelsäure in einem offenen Kolben, so entsteht in kurzer Zeit ein rother Niederschlag, der bei der Analyse sich als ein Anhydrid von einheitlicher Zusammensetzung ausweist, das aus zwei Molekülen Gerbsäure unter Verlust von drei Molekülen Wasser entstanden sein muss. In dem Filtrate von diesem Niederschlage findet man jedoch keine Spur von Gallussäure. Die Gerbsäuren haben demnach bei diesem Verfahren nicht Wasser aufgenommen, sondern Wasser verloren.

Behandelte ich die Gerbsäure $C_{17}H_{16}O_9$ sechs Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohre bei 130—140° und filtrirte nach Verdünnung mit Wasser von den in grösster Menge entstandenen ungelösten Anhydriden ab, so konnte ich aus dem Filtrate, nach Entfernung des gelösten rothen Farbstoffs, durch Ausschütteln mit Äther, eine kleine Menge ganz reine ungefärbte Gallussäure darstellen und ihre Identität durch die Analyse constatiren. Es muss also, da die Formeln der Gerbsäuren 9 Sauerstoff angeben, eine Anhydrid-Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9$ als vorhanden angenommen werden. Nun sind nach dem heutigen Standpunkte, wenn man nur auf die verschiedenartigen Bindungen der zwei Moleküle Gallussäure Rücksicht nimmt, ohne zu beachten, an welchen Stellen sie stattfinden, 4 isomere derartige Digallussäuren möglich, nämlich:

I		II		III		IV	
C_6H_2	C_6H_2	C_6H_2	C_6H_2	C_6H_2	C_6H_2	C_6H_2	C_6H
OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH
OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH
OH	O	OH	OH	O		OH	OH
CO	COOH	CO—O—CO		COOH	COOH	CO	COOH
Tannin		Saueräther		Pyrogallolanhydrid-Dicarbonsäure		Ketonsäure	

Es ist unschwer einzusehen, dass, wenn Tannin oder Gallussäureäther in den Gerbsäuren vorhanden wäre, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlichem Drucke glatt Gallussäure unter Wasseraufnahme ohne jede Anhydridbildung entstanden sein müsste. Die Verbindung III, die Pyrogallolanhydrid-Dicarbonsäure, ist desswegen ausgeschlossen, weil sie beim Kochen mit verdünnten Säuren weder bei gewöhnlichem noch erhöhtem Druck eine Spur von Gallussäure liefern kann, da die Erfahrung lehrt, dass Phenolanhydride unter den genannten Verhältnissen nicht nur nicht Wasser aufnehmen, sondern Wasser abspalten, welches unter keinen Umständen mehr ersetzt werden kann. Es blieb damals, als die Untersuchungen vorgenommen wurden, keine andere Annahme übrig, als die, dass in den genannten Gerbsäuren eine Ketonsäure enthalten sei.

Inzwischen wurde die Methode von V. Meyer, mittelst Hydroxylamins, und die von E. Fischer, mittelst Phenylhydrazins auf Ketone zu reagiren, bekannt und so ausgebildet, dass unzweifelhaft die Carboxylgruppe in einer Ketonsäure erkannt werden kann. Es war mir nun möglich, nach diesen Verfahren aus einer Gerbsäure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_9$, welche die ganz gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigte, wie die früher untersuchten Gerbsäuren, und worüber in dem speciellen Theile ausführlich berichtet wird, die Oxim- und Phenylhydrazinverbindung darzustellen, womit die Annahme des Vorhandenseins einer Ketonsäure unzweideutig bestätigt wird. Dieses Resultat gibt Veranlassung, vorzuschlagen, die Gerbsäuren von gleicher Constitution, wie die vorliegende, Ketongerbsäuren zu benennen.

Aus dem Nachfolgenden wird sich ferner ergeben, dass zur Aufklärung der Structur der Ketongerbsäuren das Verfahren von Zeisel[1] zur Bestimmung von Methoxyl, sowie dasjenige von Fr. Fuchs[2] zur Erkennung der Carboxylgruppe in den aromatischen Substanzen von grossem Werthe sind.

---

[1] Diese Zeitschrift, VI, S. 989.
[2] Diese Zeitschrift, IX, S. 1143.

Vor allem jedoch war es nothwendig, ein bequemes, von jedermann leicht ausführbares Darstellungsverfahren der Gerbsäuren in reinem Zustande aufzufinden, welches auch in quantitativer Hinsicht entsprechen sollte. Die Lösung dieser Aufgabe wurde dadurch sehr erleichtert, als sich im Laufe der Untersuchung herausstellte, dass der weitaus grösste Theil der anhydridfreien, in reinem Zustande in Wasser beinahe unlöslichen Ketongerbsäuren in der Pflanze an eine Metallbase, wahrscheinlich an Magnesium gebunden vorhanden ist, welche Verbindung jedenfalls in Wasser sehr leicht löslich ist. Dadurch ist es möglich gemacht, aus den Pflanzen oder ihren Theilen mittelst Wassers die Gerbsäuren vollständig auszuziehen und letztere nach der Concentration des Auszuges durch Abdampfen auf dem Wasserbade, durch Zusatz von Salzsäure, als in Wasser unlöslichen Niederschlag zu gewinnen. Die niedergefallene, auf einem Filter gesammelte, von der Salzsäure durch Aussüssen mit Wasser vollständig befreite Rohgerbsäure, kann dann durch Auflösen in indifferenten Flüssigkeiten, wie Weingeist von verschiedener Stärke, ätherhältigem Weingeist etc., von Unreinigkeiten gänzlich befreit werden. Vorzüglich eignen sich zur Darstellung von grösseren Quantitäten von Gerbsäure die jetzt im Handel vorkommenden gerbstoffreichen Extracte aus Rinde und Holz verschiedener Bäume, welche Extracte zur Zeit in der Gerberei vielfach verwendet werden.

Bevor ich über die Untersuchung der einzelnen Gerbsäuren berichte, will ich diejenigen Gerbsäuren, welche ich in letzter Zeit nach dem soeben angedeuteten Verfahren darstellte, mit den aus ihren Analysen berechneten Formeln aufzählen.

Aus einem Extracte, das im Grossen von der Oak-Extract-Company in Slavonien aus dem Holze der dort vorkommenden Stieleiche bereitet wird, wurde eine Gerbsäure dargestellt, der die Formel $C_{16}H_{14}O_9$ zukommt.

Aus einer Eichenrinde, die mir von Pest von einer Lederfabrik zugesandt wurde, deren Abstammung mir unbekannt ist, wurde eine Gerbsäure mit der Formel $C_{18}H_{18}O_9$ erhalten.

Die Rinde der Rothbuche, welche ich in der Nähe von Salzburg selbst sammelte, lieferte eine Gerbsäure mit der Formel $C_{20}H_{22}O_9$.

Aus Hopfenzapfen, die aus Saaz bezogen wurden, wurde eine Gerbsäure[1] mit der Formel $C_{22}H_{26}O_9$ erhalten.

Wenn die früher von mir dargestellte Gerbsäure aus *Quercus Robur* L. mit der Formel $C_{17}H_{16}O_9$ eingereiht wird, so fehlen in der Reihe nur die Gerbsäuren mit 19 und 21 Atomen Kohlenstoff. Jede dieser Gerbsäuren besitzt eine andere Farbe, von braunroth bis hellroth. Während die Gerbsäuren aus Stieleiche und aus der Steineiche, in sehr verdünntem Weingeist gelöst, mit Eisenchlorid, wie Gallussäure, sich dunkelblau färben, so werden durch Eisenchlorid die übrigen angeführten Gerbsäuren verschieden grün gefärbt. Es scheint, dass die verschiedenen Eichenarten je eine anders substituirte Ketongerbsäure enthalten.

Ich beginne mit dem Berichte über die nähere Untersuchung der die kleinste Zahl von Kohlenstoffatomen enthaltenden Gerbsäure $C_{16}H_{14}O_9$, welche aus einem Extracte dargestellt wurde, das, wie schon erwähnt, in Zupanin von der Oak-Extract-Company aus dem Holze der in der Ebene Slavoniens ungemein häufig vorkommenden Stieleiche fabricirt wird. Der Extract enthält neben anderen Substanzen hauptsächlich Ellagensäure und Ketongerbsäure. Er wurde zur Gewinnung der letzteren mit so viel Wasser verdünnt, dass die Lösung nach dem Absitzen des Ungelösten bequem filtrirt werden konnte. Das Filtrat wurde mit concentrirter Salzsäure allmählich so lange gemischt, als noch ein röthlicher Niederschlag entstand. Ein zu grosser Überschuss von Säure wurde vermieden, da hiedurch die Ausbeute an Gerbsäure verringert wird. Man liess zum vollständigen Absetzen des Niederschlages einige Tage stehen, heberte die über demselben stehende Flüssigkeit ab. Den Niederschlag sammelte man auf einem Filter, süsste ihn mit destillirtem Wasser zur Entfernung jeder Spur von Salzsäure aus und trocknete ihn entweder an der

---

[1] Ich habe im Jahre 1875 in den Annalen der Chemie, 180, S. 224 eine Untersuchung über die Gerbsäure aus den Hopfenzapfen veröffentlicht. Es waren meine ersten Versuche mit diesem Gegenstand und ich sah in der Folge bald ein, dass ich damals eine sehr unreine Gerbsäure in Händen hatte. Es sind daher die dort angegebenen Resultate als nicht existirend anzusehen.

Luft, indem man das Filter sammt Inhalt auf unterlegtem Fliesspapier ausbreitete und dieses öfters erneuerte oder man entfernte den Niederschlag vom Filter, trocknete ihn in einer Schale auf dem Wasserbade. Zur Reindarstellung der Gerbsäure wurde der trockene Rückstand in Weingeist von 95% (V.) gelöst, von der ungelösten Substanz abfiltrirt und das Filtrat mit $1^1/_4$ seines Volumens destillirtem Wasser gemischt, wodurch eine schwarz aussehende Substanz gefällt wird. Das Filtrat von dieser, rothbraun gefärbt, wurde, nach Wiedergewinnung des Weingeistes durch Destillation, auf dem Wasserbade von aller Feuchtigkeit befreit. Löste sich die so gewonnene Gerbsäure in Weingeist von 40—45° (V.) vollständig auf, so wurde sie als vollkommen rein aufbewahrt, im anderen Falle löste man sie in Weingeist von letztgenannter Stärke und dampfte das Filtrat noch einmal zur Trockne ein. In der von der Rohgerbsäure abgeheberten Flüssigkeit ist neben anderen Substanzen noch alle Ellagensäure vorhanden und mehr oder weniger Gerbsäure. Erstere kann man als Ellagsäure neben letzterer folgender Weise gewinnen: Man dampft das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein, um einen grossen Theil der Salzsäure zu entfernen, wobei die Ellagensäure in die in Wasser und Weingeist unlösliche Ellagsäure übergeht. Man lässt nach Zusatz von Wasser erkalten, sammelt den schwarzen Niederschlag auf einem Filter, befreit ihn durch Aussüssen mit Wasser von Salzsäure und trocknet ihn. Den Rückstand nimmt man mit Weingeist von 45% (V.) auf und filtrirt abermals. Das Filtrat hinterlässt reine Gerbsäure, während die noch unreine Ellagsäure auf dem Filter zurückbleibt. In Beziehung dieser letzter Gerbsäure ist jedoch aufmerksam zu machen, dass sie, wie später näher erörtert wird, eine Gerbsäure in kleiner Menge enthalten kann, die ein Methoxyl weniger enthält, als die ursprüngliche. Erstere kann von der letzteren durch Auswaschen mit viel Wasser getrennt werden, in welchem erstere leichter löslich ist. In Folge der soeben besprochenen Darstellungsweise konnte ich über 500 *g* reinster Gerbsäure zur Untersuchung verfügen.

Die Gerbsäure besitzt eine braunrothe Farbe, ist amorph, zeigt unter dem Mikroskope ganz gleiche warzenförmige Kügelchen, so dass ein ihr beigemischter fremder Körper sogleich

erkannt wird. Sie ist in Wasser und weingeistfreiem Äther so gut wie unlöslich, in Weingeist sehr leicht löslich, auch in wasserhaltigem, ebenso in Aceton. Ihre Lösung in sehr verdünntem Weingeist röthet blaues Lakmuspapier, sie gibt mit Bleiacetat, wenn nur sehr wenig Gerbsäure gelöst ist, einen gelblich weissen Niederschlag, der nach seinem Absetzen bräunlichgelb erscheint, und verhält sich gegen Eisenchlorid, wie eine Gallussäurelösung. Der Analyse unterworfen, ergab die Gerbsäure folgende Resultate:

I. 0·2431 *g* bei 110° C. getrockneter Substanz lieferten 0·487 *g* CO_2 und 0·089 *g* H_2O.

II. 0·3315 *g* bei 110° C. getrockneter Substanz lieferten 0·6647 *g* CO_2 und 0·118 *g* H_2O.

III. 0·2007 *g* bei 110° C. getrockneter Substanz lieferten 0·4026 *g* CO_2 und 0·0765 *g* H_2O.

Dieses Ergebniss entspricht der Formel $C_{16}H_{14}O_9$ für die Gerbsäure.

	Berechnet		Gefunden		
			I	II	III
C_{16}	198	54·85	54·63	54·68	54·70
H_{14}	14	4·00	4·06	3·94	4·23
O_9	144	41·15	—	—	—
	350	100·00			

Alle oben genannten Gerbsäuren bilden beim Verbrennen sehr viel äusserst schwer verbrennliche Kohle, die erst durch reichliches Zuführen von Sauerstoff verschwindet, wobei die Kohlensäureabsorption durch Natronkalk sehr vortheilhaft gefunden wurde.

Herrn Fr. Fuchs verdanke ich in Folge der Versuche, die er mit der Gerbsäure in dem von ihm construirten Apparate zur Bestimmung der Carboxylgruppen in aromatischen Substanzen ausführte, folgende Daten: 0·0956 *g* Gerbsäure wurden abgewogen und nachdem keine Gasentwicklung mehr bemerkt wurde, bei 746 *mm* B und 27° C 6·7 *cm*³ abgelesen, die 0·27% H für die Carboxylgruppe entsprechen, während das oben aus den

Analysen sich ergebende Molekulargewicht 350 für ein Carboxyl 0·28% H verlangt. Die vollständige Übereinstimmung dieses Ergebnisses mit dem der Analyse beweist, dass die vorliegende Gerbsäure eine einheitliche chemische Verbindung vorstellt und dass dieselbe eine Carboxylgruppe enthält.

Um die Phenylhydrazinverbindung der Gerbsäure darzustellen, wurde folgendermassen verfahren: 7·5 *g* fein gepulverte Gerbsäure wurden in einem geräumigen Kolben in 200 cm^3 kochend heissen Wassers vertheilt und 1 *g* wasserfreies kohlensaures Natron in 50 cm^3 Wasser gelöst, in kleinen Abtheilungen hinzugefügt und so lange im Wasserbade erhitzt, als noch Kohlensäureentwicklung bemerkbar war. Da ein Überschuss von Gerbsäure absichtlich berechnet und abgewogen wurde, so reagirte die Lösung sauer. Anderseits wurden 6 *g* salzsaures Phenylhydrazin und 4 *g* wasserfreies Natriumacetat in 100 cm^3 gelöst. Diese Lösung, welche ebenfalls durch Hinzufügen von ein paar Tropfen Salzsäure durch die hiedurch frei gemachte Essigsäure entschieden sauer reagirte, wurde mit ersterer, gerbsaures Natrium enthaltend, vermischt, wodurch ein bedeutender Niederschlag entstand. Man erhitzte den Kolben sammt Inhalt auf dem Wasserbade, wobei der Niederschlag gleich anfangs sich vollständig löste. Schliesslich wurde Salzsäure zur Freimachung der neugebildeten Verbindung in geringem Überschusse zugesetzt, der nach dem Erkalten entstandene amorphe Niederschlag auf einem Filter gesammelt, bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Den trockenen Rückstand löste man hierauf in Weingeist von 45% und dampfte die filtrirte Lösung wieder zur Trockene ein. Die nun intensiv gelb gefärbte Phenylhydrazinverbindung, der Analyse unterworfen, gab Zahlen, die der Formel $C_{22}H_{20}N_2O_8 = C_6H_2(OCH_3)_2$ $OHCN_2HC_6H_5C_6H(OH)_3COOH$ entsprechen.

I. 0·1678 *g* bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0·3701 *g* CO_2 und 0·0681 *g* H_2O.

II. 0·1987 *g* ebenso getrockneter Substanz gaben 0·4375 *g* CO_2 und 0·0806 *g* H_2O.

III. 0·1995 *g* ebenso getrockneter Substanz lieferten bei 747·1 *mm* B und 25° C. 11 cm^3 Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden I	Gefunden II
C_{22}	264	60·00	60·15	60·04
H_{20}	20	4·54	4·51	4·56
N_2	28	6·37	—	6·01
O_8	128	29·09	—	—
	440	100·00		

Die oben erwähnte schwere Verbrennlichkeit der Gerbsäure findet man ebenfalls bei der Phenylhydrazinverbindung und wird wohl als Ursache anzusehen sein, dass weniger Stickstoff gefunden wurde, als die Rechnung fordert.[1]

Die Bereitung der Oximverbindung der Gerbsäure ist etwas umständlicher, weil freies Hydroxylamin bei Zutritt von Sauerstoff ebenso zersetzend auf die Gerbsäure einwirkt, wie die Alkalien. Ich wendete desswegen eine gerbsaure Magnesiumverbindung an und liess auf sie in einer Wasserstoffatmosphäre das Hydroxylamin in der Wärme einwirken und zwar in einem Kolben, in dessen Öffnung ein zweimal durchbohrter Gummistöpsel passte. In die eine Öffnung war eine rechtwinklig gebogene Glasröhre eingefügt, die bis an den Boden des Kolbens reichte und zum Zuführen des Wasserstoffes diente, in die andere passte eine etwas weitere Glasröhre, die unterhalb des Stöpsels endete und zum Eingiessen von Flüssigkeiten benützt wurde. Es wurde nun zuerst im Kolben 3 *g* frisch gebrannter Magnesia in 200 cm^3 durch Aufkochen von Kohlensäure und Luft befreiten destillirten Wassers aufgeschlemmt und 7 *g* fein gepulverter Gerbsäure, in 50 cm^3 Weingeist von 45% unter Hilfe von Wasserbadwärme gelöst, hinzugefügt, worauf sogleich ein gelber Niederschlag von basischer Magnesiumverbindung mit der Gerbsäure entstand. Man leitete dann Wasserstoff durch den Kolben und seinen Inhalt, bis die Luft verdrängt war, goss eine Lösung von 4·5 *g* salzsauren Hydroxylamins in 50 cm^3 aufgekochten Wassers

---

[1] Für die zukünftigen Stickstoffbestimmungen bei diesen Verbindungen wird es angezeigt sein, der Substanz oder dem Kupferoxyd einen geeigneten Körper zur Beförderung der vollständigen Verbrennung beizumischen.

durch die Eingussröhre hinzu und erwärmte unter immerwährendem Durchleiten von Wasserstoff und unter häufigem Umschütteln bei 60—70° im Wasserbade vier Stunden lang. Noch warm wurde, um die Oximverbindung freizumachen, zur Bindung der Magnesia, verdünnte Salzsäure im Überschusse zugesetzt und noch eine halbe Stunde etwa im kochenden Wasserbade erwärmt. Der nach dem Erkalten entstandene Niederschlag wurde gesammelt, vollständig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und in Weingeist von 45% gelöst. Die filtrirte Lösung hinterliess nach dem Abdampfen die braungefärbte amorphe Oximverbindung, deren Analyse Zahlen lieferte, die der Formel $C_{16}H_{15}NO_9 = C_6H_2(OCH_3)_2$ $OH\,CNOHC_6H(OH)_3COOH$ entsprachen.

0·2015 *g* bei 110° getrockneter Substanz gaben 0·3886 *g* CO_2 und 0·0814 *g* H_2O.

0·3156 *g* ebenso getrockneter Substanz lieferten bei 746·6 *mm* B und 25·5° C. 10·25 cm_3 Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	52·60	52·58
H_{15}	15	4·12	4·48
N	14	3·84	3·53
O_9	144	39·44	—
	365	100·00	

Die Oximverbindung hinterlässt ebenfalls bei der Verbrennung eine ausserordentlich schwer verbrennliche Kohle.[1]

Als 100 *g* Gerbsäure, je 10 *g* in geschlossenen Röhren, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) bei 120—130° C. sechs Stunden lang erhitzt wurden, bestand nach dem Erkalten der Inhalt der Röhren aus einer roth gefärbten Flüssigkeit und einer grossen Menge ungelöster Anhydridverbindungen, deren Besprechung

---

[1] Bei der Ausführung der Stickstoffbestimmung musste, wie bei der vorigen Verbindung, der Inhalt der Röhre sehr lang und heftig geglüht werden, um eine der Rechnung annähernde Quantität Stickstoff zu bekommen, wobei ich ausdrücklich bemerke, dass man gegen das Ende der Verbrennungsröhre hin auf das frisch reducirte Kupfer noch eine Schicht Kupferoxyd folgen liess.

weiter unten folgen wird. Jene von diesen abfiltrirt, wurde mit Äther ausgeschüttelt, welcher beim Abdampfen eine rothgefärbte Krystallmasse zurückliess. Diese wurde zwischen Filtrirpapier gepresst, das den rothen Farbstoff aufnahm und die ziemlich farblosen Krystalle krystallisirte man aus Wasser um. Das Gewicht der so gereinigten, jetzt farblosen Krystalle betrug gegen 2 *g*, die qualitativen Reactionen, die Krystallwasserbestimmung, der Schmelzpunkt (238—240°), sowie die Analyse derselben stellen ihre Identität mit der krystallisirten Gallussäure unzweifelhaft fest.

Im Laufe dieser Untersuchungen, welche schon mehrere Jahre erforderten, wurde, wie schon erwähnt, gefunden, dass aus den wässerigen Pflanzenauszügen die Ketongerbsäuren durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure, als unlöslich in Wasser, ausgefüllt werden, zugleich fiel es bei den vielfach ausgeführten Verbrennungen derselben auf, dass grössere oder geringere Mengen Magnesia im Platinschiffchen als Asche bemerkt wurden. Diese Thatsachen zusammengehalten, führten zur Frage, ob nicht die Gerbsäuren einer chemischen Verbindung mit Magnesium ihre Leichtlöslichkeit im Wasser, welche ihnen in den Pflanzenzellen und deren wässerigen Auszügen zukommt, verdanken. Zur Beantwortung dieser Frage lag es nahe, vorerst das Verhalten der vorliegenden Gerbsäure gegen Magnesiumoxyd näher zu beobachten.

Es stellte sich nun bald heraus, dass die Gerbsäure mit Magnesium ein neutrales und weil sie mehrere Phenolhydroxyle enthält, verschiedene basische Magnesiasalze zu bilden vermag, genau so, wie es Büchner in den Annalen der Chemie u. Ph. 53, S. 204, von den Verbindungen der Gallussäure mit Magnesium beschreibt.

Das neutrale Magnesiumsalz wurde erhalten, als man 7 *g* (2 Moleküle) der Gerbsäure in einem halben Liter ausgekochten Wassers vertheilte und 0·4 *g* (1 Molekül) frisch gebrannte Magnesia hinzufügte. Man liess einige Stunden auf dem kochenden Wasserbade unter häufigem Umschütteln stehen. Nach dem Erkalten fand sich eine klare, neutral reagirende, braune Lösung vor, von der ein Theil, im Wasserbade abgedampft, einen braungelben, amorphen Rückstand hinterliess. 0·5187 *g*

dieses bei 110° getrockneten Rückstandes hinterliessen nach dem Veraschen 0·0282 *g* MgO = 3·26% Mg. Die Formel $C_{16}H_{13}O_9$—Mg—$C_{16}H_{13}O_9$ enthält 3·32% Mg. Setzt man der Lösung des neutralen Salzes frisch gebrannte Magnesia hinzu, so entstehen hellgelb gefärbte Niederschläge basischer Verbindungen von verschiedenem Magnesiumgehalte, je nach der Menge der zugesetzten Magnesia. In der Wärme mit Salzsäure versetzt, fällt daraus die unveränderte Gerbsäure nieder. In Waser sind sie sehr schwer löslich. Zur Analyse wurden immer die auf einem Filter gesammelten und ausgewaschenen basischen Verbindungen, um etwa vorhandene ungebundene Magnesia zu entfernen, in sehr viel, oft 3—4 Liter Wasser gelöst und aus dem Filtrate nach dem Abdampfen dann wenigstens so viel Rückstand erhalten, um eine Magnesiumbestimmung ausführen zu können. So hinterliessen 0·3035 *g* eines derartigen, bei 110° C. getrockneten Rückstandes nach dem Veraschen 0·0635 *g* MgO = 12·55% Mg während die Verbindung $C_{16}H_{10}O_9$ — 4 Mg — $C_{16}H_{10}O_9$ 12·18% Mg, verlangt. 0·165*g* eines ein anderes Mal erhaltenen Rückstandes hinterliessen 0·0256*g* MgO = 9·30% Mg, während die Verbindung $C_{16}H_{11}O_9$—3 Mg—$C_{19}H_{11}O_9$ an Magnesium 9·40% berechnet.

Auch eine in Wasser noch leichter lösliche, übersaure Magnesiumverbindung lässt sich darstellen, wenn man der oben erwähnten Lösung von neutralem Magnesiumsalze, nachdem man sie auf dem Wasserbade erwärmt hat, so lange feingepulverte Gerbsäure zusetzt, als sich davon löst. Die nach dem Erkalten filtrirte Lösung eingedampft, hinterlässt einen intensiv braungelb gefärbten Rückstand, von dem 0·8477 *g*, bei 110° getrocknet, nach dem Veraschen 0·0247 *g* MgO = 1·74% Mg zurückliessen. Die Verbindung $C_{16}H_{13}O_9$ — Mg — $C_{16}H_{13}O_9$ + 2($C_{16}H_{14}O_9$) verlangt 1·68% Mg.

Da die soeben besprochene, sowie die neutrale Magnesiumverbindung in Wasser leicht löslich, aber amorph sind, so war es mir bisher wenigstens nicht möglich, sie in dem gerbstoffreichen Extracte der Stieleiche von den zugleich vorhandenen Substanzen zu trennen und rein darzustellen. Es fehlt daher der directe Beweis dafür, dass in diesem Auszuge eine Magnesiumverbindung mit der Gerbsäure vorhanden ist, wenn auch die

oben angeführten Thatsachen und die soeben nachgewiesene Existenz von derartigen Verbindungen dafür sprechen. Die vorliegende Gerbsäure gibt beim Trocknen im Luftbade bei 130 bis 135° C., sowie, wenn sie im geschlossenen Rohre mit Wasser allein bei 100° erhitzt wird, Wasser ab, das unter keinen Umständen mehr ersetzt werden kann. Nach der Analyse von derartig veränderter Gerbsäure sieht man, dass von zwei Molekülen der ursprünglichen Säure sich ein oder mehrere Moleküle H_2O, je nach der angewendeten Darstellungsart, abspalteten, das heisst, es haben sich Anhydride gebildet. Derartigen Anhydriden kommt nun die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit[1] zu, dass aus ihnen, während die unveränderte Gerbsäure im Apparate von Zeisel mit Jodwasserstoff gekocht, Jodmethyl abspaltet und in Folge dessen zuletzt Jodsilber gebildet wird, auf solche Weise keine Spur von Jodmethyl entsteht und daher auch kein Jodsilber. Verdünnte Schwefel- und Salzsäure haben ebenfalls die Fähigkeit, beim Kochen aus den Ketongerbsäuren nicht mehr ersetzbares Wasser abzuspalten und Anhydride von einheitlicher Zusammensetzung zu erzeugen, welche durch Kochen mit HJ kein CH_3J zu erkennen geben. Diese Anhydridbildung ist ungemein charakteristisch für die Ketongerbsäuren und nur in Folge ihrer Constitution möglich. Ich habe schon bei den früher untersuchten Gerbsäuren ausführlich darauf aufmerksam gemacht und jedermann, der eine anhydridfreie Ketongerbsäure in die Hände bekommt, wird finden, dass diese Anhydridbildung ein greifbares Unterscheidungsmerkmal derselben gegenüber dem Tannin ist.

Wird die Gerbsäure $C_{16}H_{14}O_9$ mit verdünnter Schwefelsäure (1:10) auf freiem Feuer in einem offenen Kolben so lange gekocht, als ein rother Niederschlag entsteht, dieser dann vollständig mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und analysirt, so findet man Zahlen, die der Zusammensetzung $C_{32}H_{24}O_{16}$ entsprechen.

I. Es lieferten nämlich 0·2248 *g* bei 120° getrockneter Substanz 0·4738 *g* CO_2 und 0·0785 *g* H_2O.

---

[1] Diese Eigenthümlichkeit kann bloss auf einem Bindungswechsel, worauf die Herren Herzig und Zeisel bei Phenoläther in letzter Zeit in ihren schönen Untersuchungen aufmerksam machen, beruhen. Diese Berichte, IX. 217 u. 882, X. 144.

II. 0·239 *g* ebenso getrockneter Substanz gaben 0·5075 *g* CO_2 und 0·0801 *g* H_2O.

		Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_{32}	384	37·83	57·55	57·90
H_{24}	 24	3·62	3·87	3·72
O_{16}	256	38·55	—	—
	664			

Es ergibt sich hieraus, dass zwei Moleküle Gerbsäure zwei Moleküle Wasser abgegeben haben. $2(C_{16}H_{14}O_9) - 2H_2O = C_{32}H_{24}O_{16}$. Diese Verbindung ist in Weingeist und Kaliumhydrat leicht löslich und entwickelt im Fr. Fuchs'schen Apparate Schwefelwasserstoff, enthält daher noch die Carboxylgruppen.

Wird dagegen die Gerbsäure in einer geschlossenen Röhre, wie oben bei der Darstellung der Gallussäure aus jener auseinander gesetzt ist, erhitzt, so erhält man zwei Anhydride, beide von ganz einheitlicher Zusammensetzung; das eine ist in Weingeist von 96% löslich und es kann das andere unlösliche durch Auskochen mit diesem Lösungsmittel von dem löslichen getrennt werden.

Die Lösung hinterliess nach dem Verjagen des Weingeistes einen dunkelrothen Rückstand, der mit Kaliumsulfhydrat nach Fuchs noch SH_2 entwickelte, daher das Carboxyl noch enthielt.

Der Analyse unterworfen, wurden folgende Resultate erhalten, die dem Anhydrid die Zusammensetzung $C_{32}H_{20}O_{14}$ zuschreiben.

0·1884 *g* bei 120° getrockneter Substanz lieferten 0·4224 *g* CO_2 und 0·0562 *g* H_2O.

		Berechnet	Gefunden
C_{32}	384	61·14	61·14
H_{20}	 20	3·19	3·32
O_{24}	224	35·67	—
	628	100·00	

Zwei Moleküle Gerbsäure haben demnach vier Moleküle verloren.

$$2(C_{16}H_{14}O_9)-4H_2O=C_{32}H_{20}O_{14}.$$

Das in kochendem Weingeist unlösliche Anhydrid hatte eine schwarze Farbe, löste sich nicht in Kaliumhydrat und entwickelte mit Kaliumsulfhydrat nicht die geringste Spur von SH_2 mehr. Nach dem Resultate der Analyse kommt dem Anhydrid die Zusammensetzung $C_{32}H_{18}O_{13}$ zu.

0·1695 *g* bei 120° getrockneter Substanz gaben 0·3901 *g* CO_2 und 0·0455 *g* H_2O.

		Berechnet	Gefunden
C_{32}	384	62·95	62·81
H_{18}	18	2·95	2·98
O_{13}	208	34·10	—
	610	100·00	

Es haben demnach zwei Moleküle Gerbsäure fünf Moleküle Wasser nach folgender Gleichung verloren:

$$2(C_{16}H_{14}O_9)-5H_2O=C_{32}H_{18}O_{13}.$$

Die aufgelöste Formel hätte demnach, wenn man den stattfindenden Bindungswechsel der Methyle nicht berücksichtigt, folgende Gestaltung:

C_6H_2 OCH_3 OCH_3 COC_6H CO
O O O O O
C_6H_2 OCH_3 OCH_3 COC_6H CO

und lässt den Schluss zu, dass in der unveränderten Gerbsäure von der Formel $C_{16}H_{14}O_9$ vier Phenolhydroxyle vorhanden sind.

Schliesslich bleibt übrig, den Beweis zu liefern, dass zwei Methoxyle in der Gerbsäure vorhanden sind und welche Stellung ihnen zufällt.

Nach dem von Zeisel angegebenen Verfahren kann die Anwesenheit von Methoxyl in der vorliegenden Gerbsäure auf die anschaulichste Weise nachgewiesen werden. Man sieht sehr bald, nachdem die kochende Jodwasserstoffsäure auf die Gerb-

säure eingewirkt hat, die gewünschte krystallinische Silberverbindung aus der weingeistigen Silbernitratlösung sich ausscheiden. Jedoch bleibt das Gewicht des aus dieser dargestellten Jodsilbers um die Hälfte etwa zurück gegen dem, welches die Rechnung verlangt, wenn man in einem Molekül Gerbsäure zwei Methoxyle annimmt. Bei mehreren angestellten Versuchen wurde immer dasselbe Resultat wahrgenommen, welches durch nichts anderes als durch einenBindungswechsel verursacht werden kann. Dassjedoch in derangewendeten GerbsäurezweiMethoxyle vorhanden sind, lässt sich auf eine andere Weise verificiren. Man behandelt zu diesem Zwecke etwa 30 *g* der Gerbsäure mit 300 *g* einer Salzsäure, die durch Mischen von 100 *g* concentrirter Salzsäure mit 200 *g* Wasser bereitet ist, in einem Kolben auf dem kochenden Wasserbade, häufig umschüttelnd, 3—4 Tage lang und dampft in einer Schale, ebenfalls auf dem Wasserbade, zur Trockene ein, bis alle Salzsäure entfernt ist. Den Rückstand nimmt man mit vielem Wasser auf, dem 5% Weingeist beigemengt sind. Die unveränderte, braunrothe Gerbsäure bleibt beim Filtriren zurück und das Filtrat ist durch eine gelöste Gerbsäure rein gelb gefärbt, die, wie unten aus den Zahlen ihrer Analysen zu ersehen ist, ein Methoxyl weniger enthält, als die ursprüngliche. Man dampft das Filtrat zur Trockene ein. Ist der Rückstand rein intensiv gelb, so ist die neue Gerbsäure einheitlich, hat jener dagegen eine graugelbe Farbe, so ist ihr noch von der ursprünglichen Gerbsäure beigemischt. In diesem Falle wiederholt man das Lösen in immer weniger 5% Alkohol enthaltendem Wasser, das Filtriren und Abdampfen, bis der Rückstand die intensiv rein gelbe Farbe besitzt.

Wird die so bereitete Gerbsäure der Analyse unterworfen, so zeigt sie folgende Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{12}O_9 = C_6H_2OCH_3(OH)_2COC_6H(OH)_3COOH.$$

I. 0·2104 *g* bei 110° getrockneter Substanz lieferten 0·4104 *g* CO_2 und 0·0666 *g* H_2O.

II. 0·2068 *g* ebenso getrockneter Substanz lieferten 0·4055 *g* CO_2 und 0·0715 *g* H_2O.

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
C_{15}....180	53·57	53·35	53·48
H_{12}.... 12	3·57	3·51	3·83
O_9 144	42·86	—	—
336	100·00		

Auch bei dieser Gerbsäure sieht man in dem Apparate von Zeisel beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure aus der weingeistigen Silbernitratlösung den erwarteten Silberniederschlag sich absetzen, aber das daraus dargestellte Jodsilber erreicht an Gewicht nicht die Quantität, wie es die Theorie verlangt.

Auffallend ist der Farbenwechsel an der Gerbsäure durch den Verlust eines Methoxyls, von braunroth bis gelb.

Was die Stellung der beiden in der Gerbsäure existirenden Methoxyle betrifft, sind verschiedene Fälle möglich. Einmal kann in jedem Gallussäurereste ein Methoxyl oder beide in einem Gallussäurereste, entweder benachbart oder in der Metastellung vorhanden sein und drittens kommt im letzteren Falle die Frage hinzu: in welchem der beiden Reste?

Zur wenigstens theilweisen Aufklärung in dieser Sache wurden vorläufig Versuche mit der Absicht unternommen, um einen Phenoläther aus der Gerbsäure gewinnen zu können. Zu diesem Zwecke wurde eine basische, gerbsaure Magnesiumverbindung, einmal mit und dann auch ohne Zinkpulver, der trockenen Destillation unterworfen. In beiden Fällen resultirte als Destillationsproduct neben Wasser eine phenolartig, nicht unangenehm riechende, ölige Flüssigkeit, die sich in wässeriger Kaliumhydratlösung nicht löste, aber in so kleiner Menge, dass eine ernstliche analytische Untersuchung unterbleiben musste. Es ist nothwendig, mit einer weit grösseren Menge von der Magnesiumverbindung die trockene Destillation zu wiederholen.

Stellt man die Resultate der angeführten Versuche zusammen, so findet man hinlänglich Belege dafür, dass der Gerbsäure aus dem Holze der slovenischen Stieleiche die empirische Formel $C_{16}H_{14}O_9$ zukommt und dass sie eine Ketonsäure ist mit der Constitutionsformel $C_6H_2(OCH_3)_2OHCOC_6H(OH)_2COOH$,

jedoch mit dem Vorbehalte, dass die Orte der Methoxyle, wie sie in der Formel aufgeführt sind, noch nicht begründet sind.

Der Vollständigkeit halber ist es nothwendig, an das Bindungsortsverhältniss der beiden Gallussäurereste als Ketonsäure zu erinnern, zu dessen Feststellung jedoch in der vorstehenden Untersuchung durchaus kein Anhaltspunkt zu finden ist. Aufschluss darüber geben vielleicht die Oxydationsproducte, welche bei der Behandlung der Gerbsäure mit den bekannten Oxydationsmitteln entstehen, und die kennen zu lernen ich mir schon desshalb vorgenommen habe, weil zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäuren in den Pflanzenauszügen bei den Pflanzenphysiologen und technischen Gerbstoffchemikern die Oxydation mit Chamäleonlösung sehr beliebt ist. Jedenfalls ist nach der Theorie die Bindung in der besprochenen Ketonsäure nur in der Ortho- und Metastellung möglich.

XVIII. SITZUNG VOM 18. JULI 1889.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von den Statthaltereien von Ober- und Niederösterreich vorgelegten Tabellen und graphischen Darstellungen der Eisbildung auf der Donau während des Winters 1888/89.

Das w. M. Herr Regierungsrath E. Mach übersendet eine Abhandlung von Dr. O. Tumlirz, Privatdocenten an der k. k. deutschen Universität in Prag, betitelt: „Das mechanische Äquivalent des Lichtes."

Das w. M. Herr Regierungsrath L. Boltzmann übersendet folgende vier Abhandlungen:

1. „Feldstärkemessungen an einem Ruhmkorff'schen Elektromagneten", von Dr. Paul Czermak und Dr. Victor Hausmaninger.

2. „Über die Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante tropfbarer Flüssigkeiten von deren Temperatur", von Victor Fuchs.

3. „Über Faltenpunkte", von D. J. Korteweg.

4. „Über die Art der Elektricitätsbewegung im galvanischen Lichtbogen", von H. Luggin.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn C. Glücksmann „Über Oxydation von Ketonen vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung."

Herr Prof. Lieben überreicht ferner vier Arbeiten aus dem Grazer Universitätslaboratorium:

1. „Zur Kenntniss der hydrirten Chinolinderivate," von Dr. Otto Srpek.
2. „Notiz über das Phloroglucin," von Prof. Z. H. Skraup.
3. „Über das Kynurin," von Z. H. Skraup.
4. „Über das Codeinmethyljodid," von Z. H. Skraup und D. Wiegmann.

Das w. M. Herr Hofrath L. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium von Dr. C. Pomeranz ausgeführte Arbeit „Über das Methysticin" I.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Dr. Karl Exner: „Über die kleinen Höfe und die Ringe behauchter Platten".

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner überreicht eine unter seiner Leitung von Dr. M. Grossmann ausgeführte Untersuchung: „Über das Athmungscentrum, insbesondere des Kehlkopfes."

Herr Dr. Alfred Rodler, Assistent am geologischen Museum der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über *Urmiatherium Polaki*, einen Sivatheriden aus dem Knochenfeld von Maragha."

Herr Prof. Dr. E. Lippmann überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit F. Fleissner ausgeführte Arbeit: „Zur Kenntniss einiger Derivate des Oxychinolins."

Herr Dr. Guido Goldschmiedt überreicht zwei im I. chemischen Universitätslaboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Über die Einwirkung von Kalilauge auf Alkylhalogenverbindungen des Papaverins".
2. „Zur Kenntniss der Papaverinsäure und Pyropapaverinsäure". Diese Arbeit wurde in Gemeinschaft mit Dr. H. Strache ausgeführt.

Über Alkylirung von *o*-Oxychinolin

von

E. Lippmann und **F. Fleissner.**

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Professors E. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1889.)

Die Einwirkung von Alkyljodiden (Alkylirung) auf das Oxychinolinmolekül konnte, vom theoretischen Standpunkt betrachtet, in der Weise stattfinden, dass sich das Jodid an den dreiwerthigen Stickstoff im Pyridinring anlagert, um analog der Salzbildung ein Oxychinolinjodmethylat zu bilden. Wie nachfolgende Versuche beweisen mögen, findet jedoch diese Reaction in einer von dieser Anschauung abweichenden Weise statt, indem allerdings sich zuerst Jodmethylat bildet, in demselben aber eine Wanderung der Methylgruppe vom Stickstoff an den Sauerstoff stattfindet, während umgekehrt der Wasserstoff der Hydroxylgruppe an Stelle der Methylgruppe tritt, um das Jodhydrat des Methoxychinolins zu bilden, das sich mit einem zweiten Molekül Oxychinolinjodmethylat zu der molecularen Verbindung Jodhydrat des Methoxychinolins, Oxychinolinjodmethylat vereinigt:

$$2\ \underset{HO\quad NCH_3J}{\text{[Chinolin]}} = \underset{CH_3O\quad NHJ}{\text{[Chinolin]}} + \underset{HO\quad NCH_3J}{\text{[Chinolin]}}$$

Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylat-Jodhydrat.

Erhitzt man molekulare Mengen von Methyljodid und Oxychinolin unter Druck auf 100° C. bei Gegenwart von Methylalkohol einige Stunden, so wird der flüssige Kolbeninhalt nach stattgefundener heftiger Reaction in eine gelbe krystallinische Masse verwandelt,

die in theoretischer Ausbeute entsteht. Dieselbe wird, nachdem sie abgesaugt worden, mit wenig H_2O gewaschen und dann durch Umkrystallisiren aus diesem Mittel in schönen citronengelben Nadeln erhalten. Dieselben sind in heissem Wasser viel löslicher als in kaltem, noch schwieriger löslich in absolutem Alkohol und unlöslich in Äther. Durch langsames Verdunsten erhielt man wohl ausgebildete Krystalle, deren Messung Herr stud. phil. Oskar Jolles im hiesigen mineralogischen Museum des Herrn Prof. A. Schrauf ausgeführt hat. Er theilt uns hierüber freundlichst Folgendes mit:

Tafelförmige Krystalle von weingelber Farbe, 2—9 *mm* gross, durchscheinend bis durchsichtig, glasglänzend. Vorzugsweise treten Pinakoidprismen- und Domenflächen, und zwar alle ziemlich gut ausgebildet, auf. Zur krystallographischen Bestimmung wurde ein gut ausgebildeter Krystall benützt. Die Pinakoid- und Prismenflächen zeigten ziemlich gute Signale, während bei der Domenfläche dasselbe kaum sichtbar war.

Die mittleren Werthe aus mehreren Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei die Indices der Flächen *a* (100), *b* (010), *c* (001), *m* (110) und *d* (0$\bar{1}$1) sind.

Kante	Gemessen	Mittl. Messungsfehler
$a:m$	51°27'	1'20"
$m:b$	42° 7'10"	33"
$b:a'$	86°31'	1'20"
$a':m'$	51°31'	20"
$c:b$	83°54'50"	1'30"
$a':c$	118°18'50"	1'46"
$c:a$	61°33'50"	1'30"
$m:c$	66°27'50"	1'30"
$c:d$	28° 8'30"	21' 5"

Fig. 1.

Der Krystall ist triklin. Das Axenverhältniss $a:b:c = 1\cdot31863 : 1\cdot00000 : 0\cdot57758$. Die Neigungswinkel sind: $\xi = 119°6'29"$, $\eta = 98°53'38"$, $\zeta = 82°35'30"$. Eine Schwingungsrichtung auf *b* (010) ist nahe parallel der Kante *b*/*c* Dichroismus wenig bemerkbar.

Der Zersetzungspunkt des **Jodids** liegt bei 143° C. Das Jod erscheint, wie dies auch unsere Structurformel ausdrückt, im Molekül in zwei verschiedenen Weisen gebunden, als Jodwasserstoffsäure, die leicht durch Ammon, Soda abgespalten wird, während das zweite Jodatom nur durch Silberoxyd eliminirt werden kann.

Man hat es also hier mit einem Jodhydrat eines Ammoniumjodids zu thun.

0·4518 *g* wasserhältiger Substanz gaben mit Kalk geglüht, mit Salpetersäuse neutralisirt etc., 0·3482 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCH_3O+C_9H_7NOCH_3J+HJ+2H_2O$
J	41·65	41·64

0·5903 *g* wasserhältiger Substanz verloren bei 105—10° C. 0·034 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCH_3O+C_9H_7NOCH_3J+HJ+2H_2O$
H_2O	5·75	5·90

0·3568 wasserfreies Jodid gaben mit CaO geglüht 0·2931 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCH_3O+C_9H_7NOCH_3J+HJ$
J	44·39	44·25

Chlorhydrat. Das dieser Jodverbindung correspondirende salzsaure Salz wurde durch Kochen der ersteren mit überschüssigem Chlorsilber und Wasser erhalten. Rothe in H_2O leicht lösliche Kryställchen.

0·4266 *g* verloren bei 110° C. getrocknet 0·09*g* H_2O und gaben mit Kalk geglüht, mit Silbernitrat gefällt, 0·3137 *g* AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NCH_3O+C_9H_7NOCH_3Cl+HCl+5H_2O$
Cl	18·19	18·15
H_2O	19·47	19·12

Platindoppelsalz. Dasselbe wird durch Fällen einer concentrirten Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid, Absaugen etc. erhalten und krystallisirt in orangerothen, kleinen Prismen.

die dem rhombischen System angehören dürften, die sich bei 248° C. zersetzen.

0·2902 *g* verloren bei 130° 0·0143 *g* H_2O.
0·2759 *g* wasserfreie Substanz lieferten geglüht 0·0736 *g* Platin.
0·328 *g* gaben, mit Kalk geglüht, mit Silbernitrat gefällt, etc. 0·3865 *g* ClAg.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_2+H_2PtCl_6+2H_2O$
H_2O	4·92	4·71

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_2+H_2PtCl_6$
Pt	26·67	26·74
Cl	29·17	29·28

Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylat. Versetzt man das oben beschriebene Jodhydrat mit der hinreichenden MengeAmmon oder Soda, so erhält man orangerothe, in kaltem H_2O schwer, in heissem leicht, in Äther unlösliche Nadeln, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Dieselben lösen sich in HCl und JH, um die oben beschriebenen Verbindungen zu regeneriren. Sie sind in verdünnten Alkalien leicht löslich, was wohl zu einer Annahme einer Hydroxylgruppe berechtigen mag. Wenn man eine gewogene Menge dieser Krystalle in wenig H_2O suspendirt und eine verdünnte Kalilösung von bekanntem Titre hinzufügt, so ist scharf ein Molekül Kalihydrat zur Lösung der Substanz nöthig, was auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe deutet. Ob die Methoxylgruppe nach dem Verfahren von Zeisel sich hier bestimmen lässt, müssen weitere Versuche entscheiden.

Mit concentrirter Kalilauge wird dieses Jodid theilweise verharzt, während unter den Zersetzungsproducten das später zu besprechende Ammoniumhydroxyd durch seine charakteristische Färbung des Cloroforms erkannt werden konnte.

I. 0·1577 *g* gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·3124 *g* CO_2 und 0·0665 *g* H_2O.
II. 0·366 *g* lieferten mit CaO geglüht, angesäuert etc. 0·1913 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{19}N_2O_2J$
C	54·19	53·81
H	4·68	4·21
J	28·22	28·47

Wird nun dieses rothe Jodid neuerdings mit Jodmethyl einige Zeit unter Druck erhitzt, so erhält man das Jodmethylat des Methoxychinolins - Oxychinolinjodmethylat $C_9H_6NCH_3OCH_3J$ + + $C_9H_6NOCH_3J$ in gelben Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus H_2O gereinigt werden konnten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2J_2+2H_2O$
H_2O	5·89	5·76

0·375 *g* wasserfreier Substanz lieferten, mit CaO geglüht, angesäuert etc., 0·3815 *g* Jodsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_2O_2J_2$
J	43·48	43·19

Methoxychinolin - Oxychinolinammoniummethylhydrat. Wird das Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylat in H_2O gelöst und mit der berechneten Menge Silberoxyd entjodet, so färbt sich die wässerige Lösung intensiv roth. Dieselbe muss zur Isolirung der Substanz im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt werden, da sie sich selbst auf dem Wasserbade zersetzt. Man erhält so kleine, zerfliessliche, stark alkalisch reagirende Kryställchen, welche rasch CO_2 anziehen und die Haut schlüpfrig machen, Silberlösung reduciren, in Äther vollkommen unlöslich, dagegen in Chloroform sich mit blauvioletter Farbe lösen.

0·1556 *g* trockener Substanz lieferten 0·3490 *g* CO_2 und 0·095 *g* H_2O.

0·4247 *g* verloren bei 102° C. 0·0607 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_2O_3$
C	61·17	61·56
H	6·78	6·66

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_3+3H_2O$
H_2O	14·29%	13·84

Aus dem Hydrat konnte mit HCl und HJ das früher besprochene Chlorid und Jodid regenerirt werden. Aus dem ersteren wurde ein Platinsalz, welches mit dem oben beschriebenen vollkommen identisch war, erhalten. Es zersetzte sich bei 248—50° C. Das so regenerirte Jodid schmolz bei 144° C. und war in allen Stücken mit jenem identisch, welches als Ausgangspunkt zur Darstellung dieses Präparates diente.

Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf das Jodid $C_{20}H_{19}N_2O_2J$.

Wenn die Structur des vorher beschriebenen Jodids des Methoxychinolin-Oxychinolinjodmethylats wirklich die angegebene war, so sollte durch entsprechende Hydrirung das Molekül in Kairin und Tetrahydromethoxychinolin zerfallen.

$$C_9H_6NCH_3O+C_9H_7NOCH_3J+HCl+8H=$$
$$=C_9H_{10}NCH_3O+C_9H_9HONCH_3HCl+HJ.$$

In die salzsaure Lösung des Jodids wurde die berechnete Menge Zinn eingetragen, was sechs Stunden in Anspruch nahm, das Zinndoppelsalz durch Absaugen isolirt, durch H_2S entzinnt, die wässerige Lösung eingeengt, wobei sie sich rothbraun färbte, mit Soda neutralisirt und das gebildete Kairin mit Harz gemengt, mit Äther ausgeschüttelt. Das so erhaltene Rohkairin war desshalb rothbraun gefärbt und veränderte sich beim Liegen an der Luft. Durch vorsichtiges Sublimiren im Wasserstoffstrom bei 100° C. erhielt man es in prachtvollen, glänzenden Nadeln, die bei 114° C. schmolzen; mit Natriumnitrit gaben sie eine rothgelbe Färbung und erwiesen sich voll kommen identisch mit der von O. Fischer beschriebenen Kairinbase.

I. 0·1373 *g* 0·3406 *g* gaben CO_2 und 0·088 *g* H_2O.

II. 0·1774 *g* gaben bei 21° C. und 745 *mm* Barometerstand 14 cm^3 feuchtes Stickgas.

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{13}NO$
	I.	II.	III.	
C	73·54	—	—	73·62
H	7·74	—	—	7·97
N	—	—	9·07	8·58

Alle Versuche, aus den verschiedenen Lösungen das erwünschte Hydromethoxychinolin zu isoliren, blieben erfolglos, wahrscheinlich verharzt es bei der Hydrirung.

Ebensowenig führten Versuche, den noch freien Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch einen Alkylrest, wie Methyl, Äthyl, oder Säurerest, wie Benzoyl, Acetyl, zu substituiren, zum Ziele. Stets fand ein Zerfall des Moleküls unter Bildung von Schmieren statt und man erhielt den Essigsäure- oder Benzoesäureäther des Oxychinolins, welche Verbindungen durch ihren Schmelzpunkt, Eigenschaften identificirt werden konnten. Ebenso wird das Jodid durch vorsichtiges Erhitzen im Ölbad auf 200° C. in harzartige Körper, Jodmethyl und Oxychinolin gespalten.

Äthoxychinolin-Oxychinolinjodäthylat. Wurde o-Oxychinolin mit Äthyljodid einige Stunden unter Druck auf 100° C. erhitzt, so erhält man eine syrupdicke Flüssigkeit, welche ohne Zweifel das Jodhydrat dieser Verbindung gelöst enthält. Mit Alkalien erhält man eine Fällung rother Nadeln, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 202° C. schmelzen.

I. 0·1621 *g* gaben 0·3303 *g* CO_2 und 0·0717 *g* H_2O.

II. 0·3581 *g* gaben, mit Kalk geglüht, angesäuert und mit Silbersalpeter gefällt, 0·1747 *g* Jodsilber.

III. 0·24 *g* gaben mit Kalk geglüht 0·1187 *g* Jodsilber.

	Gefunden			Berechnet für $C_{22}H_{23}N_2O_2J$
	I.	II.	III.	
C	55·57	—	—	55·69
H	4·9	—	—	4·85
J	—	26·54	[illegible]	26·79

Wird das Jodid bei Gegenwart von H_2O lange Zeit mit AgCl gekocht, so erhält man das entsprechende Chlorid

$$C_2H_5OC_9H_6N + C_9H_7NOC_2H_5Cl + HCl.$$

Dieses gibt mit Platinchlorid und hellgelbe krystallinische Fällung, die, abgesaugt, analysirt wurde.

I. 0·2635 *g* lufttrockenen Salzes verloren bei 130 *g* 0·0116 *g* H_2O.

II. 0·2535 *g* wasserfreie Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0652 *g* Platin.

III. 0·364 *g* gaben, mit CaO geglüht, 0·4160 *g* AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_2Cl_2+PtCl_4$
Pt	25·71	25·77
Cl	38·26	28·19

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_2Cl_2+PtCl_4+2H_2O$
H_2O	4·4	4·56

Auch bei dieser Äthylverbindung gelang es nicht durch Hydrirung das Hydroäthoxychinolin zu isoliren. Das dem Kairin analoge Äthyloxychinolintetrahydrür war auch hier stets von harzigen Beimengungen begleitet.

Über die Oxydation von Ketonen vermittelst Kaliumpermanganates in alkalischer Lösung

von

C. Glücksmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

I. Abhandlung.

Oxydation von Pinakolin zu Trimethylbrenztraubensäure.

Gelegentlich einer Darstellung der Trimethylessigsäure nach der Angabe von Friedel und Silva[1] durch Oxydation des Pinakolins vermittelst Kaliumbichromat-Schwefelsäure fand ich, dass trotz fünfzigstündigen Kochens am Rückflusskühler und trotz der von mir angewendeten stärkeren Concentration dieses Oxydationsgemisches ein bedeutender Theil (circa 25%) des Pinakolins noch unzersetzt blieb, während die Hauptmenge wohl zu Trimethylessigsäure, daneben aber auch zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt wurde.

Vorzüglich die langsame Einwirkung von Chromsäure auf Pinakolin bewog mich, die Oxydation mit einem anderen Oxydationsagens zu versuchen. Das Kaliumpermanganat blieb in neutraler Lösung selbst in der Hitze so gut wie ohne Einwirkung. Ich versuchte daher in alkalischer Lösung den Versuch auszuführen.

Gegen Erwarten wurde das Pinakolin dadurch nur zum kleinen Theile zu Trimethylessigsäure oxydirt, während das

---

[1] Compt. rend. 1873.

Hauptproduct der Reaction aus einer Säure $C_6H_{10}O_3$ bestand, die sich, wie hier gezeigt werden soll, unzweifelhaft als die bis jetzt unbekannte Trimethylbenztraubensäure erwies.

Darstellung der Trimethylbrenztraubensäure.

Zu je 20 Theilen im Wasser suspendirten Pinakolins wurde allmählich eine Lösung von 63 Gewichtstheilen $KMnO_4$ und 20 Theilen NaOH in 2 Liter Wasser zufliessen gelassen. Beide Flüssigkeiten hatten Zimmertemperatur und erwärmten sich während des Processes beiläufig auf die Blutwärme. Die Farbe der Kaliumpermanganatlösung schlug beim Vermischen sofort ins Grüne, es dauerte aber selbst unter öfterem Umschütteln mehrere Stunden (4—6), bis sich der Braunstein vollständig abgeschieden und die darüber stehende Flüssigkeit farblos wurde. Es wurde nun vom Braunstein abfiltrirt, der Braunstein selbst einigemal mit Wasser extrahirt und die farblosen Filtrate vorerst mit der zur Neutralisation nöthigen Menge H_2SO_4 versetzt.

Dieses auf dem Wasserbade eingeengte Filtrat wurde hierauf mit dem Reste der Schwefelsäuremenge, die dem KOH des Kaliumpermanganates und den 20 *g* NaOH äquivalent ist, versetzt, wodurch die Gesammtmenge der organischen Säure in Freiheit gesetzt wurde. Letzere wurde der wässerigen Lösung mit alkoholfreiem Äther bis zur Erschöpfung entzogen. Der Äther hinterlies nach der Destillation aus dem Wasserbade eine stark saure Flüssigkeit, die nach längerem Stehen an einem kühlen und trockenen Orte krystallinisch erstarrte. Die von den Krystallen getrennte Mutterlauge schied noch ein- bis zweimal neue Krystallmengen ab, die mit der ersteren Fraction vereinigt wurden. Das scharf ausgepresste und bis zur Constanz des Schmelzpunktes aus Äther umkrystallisirte Product schmolz bei 90—91° C.

Die Verbrennung desselben mit Bleichromat ergab folgendes Resultat:

I. 0·2473 *g* Substanz lieferten 0·5012 CO_2 und 0·1709 H_2O.

II. 0·2687 *g* Substanz gaben 0·5485 CO_2 und 0·1867 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
Kohlenstoff	55·36	55·67	55·37
Wasserstoff	7·68	7·70	7·71
Sauerstoff	—	—	36·92
			100·00

Die zu den beiden vorstehenden Analysen verwendete Substanz entstammte verschiedenen Bereitungen.

Die Säure besteht aus kleinen, nicht messbaren, zugespitzten, farblosen Prismen von eigenthümlich sauerem Geruch. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Äther löslich, etwas schwieriger in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlormethan. Zum Umkrystallisiren erwies sich der Äther am vortheilhaftesten. Die Säure ist mit Wasserdampf flüchtig und schmilzt, wie bereits erwähnt, bei 90—91° C.; einmal jedoch geschmolzen und wieder erstarrt weist sie einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt auf. (87—89° C.)

Unterwirft man die Trimethylbrenztraubensäure der Destillation, sei es bei gewöhlichem, sei es bei vermindertem Druck, so erhält man ein flüssiges Destillat, welches nur durch Abkühlung und Einwerfen von Krystallen zum Erstarren zu bringen ist. Das erstarrte Destillat hatte den Schmelzpunkt der einmal geschmolzenen Säure. Wiewohl darauf geachtet wurde, konnte während der Destillation eine Abspaltung der Kohlensäure nicht nachgewiesen werden. Sie siedet daher auch bei gewöhnlichem Druck wesentlich unzersetzt. Der Siedepunkt wurde bei 185°—185·5° C beobachtet (corr. Fadenreduction bei einem Drucke von 747·4 *mm* beträgt 3·7°). Mit Silberoxyd gekocht findet eine Reduction des Silberoxyds unter Spiegelbildung statt.

Erwägt man, dass die Verbindung aus Pinakolin, das ist Trimethylcarbinmethylketon, durch Oxydation entstanden ist, dass sie sich, wie weiterhin gezeigt werden soll, wie eine einbasische Säure erweist, welche ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin zufolge ausser der Carboxylgruppe ein Carbonyl enthält und endlich, dass durch ihre noch zu besprechende Überführung in Trimethylessigsäure die Gegenwart der Trimethyl-

carbingruppe festgestellt erscheint, so kann man diesen Körper nicht anders denn als Trimethylbrenztraubensäure ansprechen und ihm die Structurformel zugestehen:

$$\begin{array}{l} C.(CH_3)_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Neben der Trimethylbrenztraubensäure wurde bei der Oxydation des Pinakolins auch die Trimethylessigsäure nachgewiesen. Wenn man nämlich nach Entfernung der abgeschiedenen Ketonsäure, deren Ausbeute im günstigsten Falle 60% betrug, die saueren Mutterlaugen der fractionirten Destillation unterwirft, so erhält man eine bei 163—165° C. siedende Hauptfraction, die sowohl durch diesen Siedepunkt als auch die Analyse des Calciumsalzes als Trimethylessigsäure zu identificiren ist.

Die Analyse des Kalksalzes ergab das Resultat:

0·3848 *g* des wiederholt ausgepressten Salzes gaben 0·1568 *g* $Ca\,SO_4$, entsprechend 0·0461 *g* Ca.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca+5H_2O$
Ca	11·98	12·04

Phenylhydrazon-Trimethylbrenztraubensäure.

Zum Nachweise der Ketonnatur der Trimethylbrenztraubensäure bediente ich mich des für ähnliche Zwecke so oft angewendeten Phenylhydrazinacetats. Zu diesem Zwecke wurde die Trimethylbrenztraubensäure in Wasser gelöst und mit einer Lösung des Phenylhydrazinacetates im Überschusse versetzt. Es trat vorerst eine milchige Trübung, bald aber eine krystallinische Abscheidung von gelben Kryställchen ein, die abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Ich erhielt so die Verbindung in Form von schwach gelblich gefärbten langen Nadeln, die bei 157—158° C. unter Aufbrausen und Entwickelung eines

Gases, das höchst wahrscheinlich Kohlensäure sein dürfte, zu einer nicht wieder erstarrenden Flüssigkeit, die sowohl durch den Geruch als auch durch ihr Verhalten zu NaOCl als Anilin erkannt wurde, schmolzen.

Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{c} C.(CH_3)_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ N \langle {}^{C_6H_5}_{H} \end{array} = \begin{array}{c} C.(CH_3)_3 \\ | \\ C = N - N \langle {}^{C_6H_5}_{H} \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O.$$

Die Analyse dieses Condensationsproductes ergab folgende Zahlen:

I. 0·2542 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6103 *g* Kohlensäure und 0·1614 *g* Wasser.

II. 0·1813 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4345 *g* Kohlensäure und 0·1212 *g* Wasser.

III. 0·3275 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 0·0418 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_2$
	I	II	III	
Kohlenstoff	65·46	65·36	—	65·41
Wasserstoff	7·04	7·44	—	7·28
Stickstoff	—	—	13·03	12·72

Behufs Zurückgewinnung der Trimethylbrenztraubensäure aus diesem Condensationsproducte, wurde letzteres mit 20-procentiger HCl — eine schwächere Säure schien ohne Einwirkung zu sein — bis zur vollständigen Lösung unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach etwa zwei Stunden war die Einwirkung vollendet und die Lösung erstarrte beim Erkalten. Letztere wurde mit der doppelten Menge Wassers versetzt und der Destillation unterworfen. Im Destillate war neben einer Säure ein intensiv riechendes Öl wahrzunehmen, das, nach der Neutralisation der ersteren mit Baryumcarbonat und abermaliger Destillation isolirt, durch Reduction einer ammoniakalischen Silbernitratlösung einen aldehydartigen Charakter verrieth. Höchstwahrscheinlich dürfte

das Aldehyd der Trimethylessigsäure vorgelegen haben. Die Säure, aus dem Baryumsalze durch Schwefelsäure isolirt und mit Äther extrahirt, gab eine Phenylhydrazinverbindung, die durch ihren Schmelzpunkt als das Condensationsproduct der Trimethylbrenztraubensäure charakterisirt wurde. Während E. Fischer und O. Hess[1] durch eine ähnliche Behandlung der Phenylhydrazonbrenztraubensäure die Brenztraubensäure nicht zurückgewinnen konnten und zu Indolderivaten gelangten, war im vorliegenden Falle wenigstens eine theilweise Zurückgewinnung möglich.

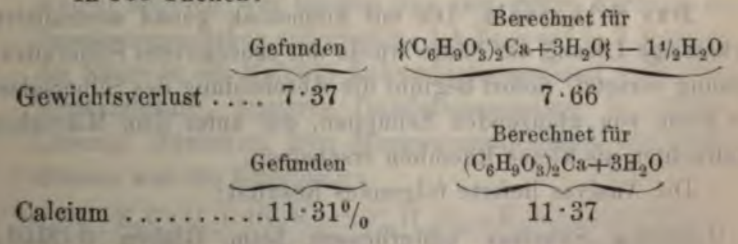
Einige Salze der Trimethylbrenztraubensäure.

Das Calciumsalz wurde dargestellt, indem die wässerige Lösung der Säure mit Calciumcarbonat, das durch Glühen des Calciumoxalates erhalten wurde, in der Wärme digerirt wurde. Das Filtrat schied beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure das Salz als eine asbestartige, weisse Krystallmasse, die in Wasser leicht löslich ist, ab. In diesem Zustande besitzt das Salz die Zusammensetzung $(C_6H_9O_3)_2Ca+3H_2O$, von welchem Krystallwasser $1^1/_2$ Moleküle bei 120° C., der Rest nicht einmal bei 160° C. abgegeben wird.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0·2466 vacuumtrockener Substanz verloren bis 120° C. erhitzt 0·0182 *g* vom ursprünglichen Gewichte und hinterliessen beim Glühen 0·0447 CaO.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $\{(C_6H_9O_3)_2Ca+3H_2O\} - 1^1/_2H_2O$
Gewichtsverlust	7·37	7·66

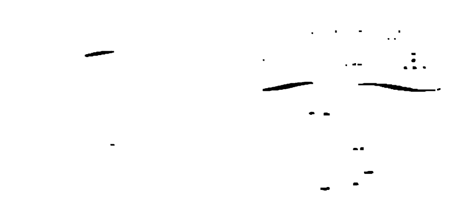
	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_9O_3)_2Ca+3H_2O$
Calcium	11·31%	11·37

Bei der Elementaranalyse erhielt ich:

I. 0·3868 *g* der bei 120° C. bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz gaben 0·6220 *g* Kohlensäure und 0·2105 *g* Wasser.

---

[1] B. 17. 559.



Eine neutrale Lösung von trimethylbrenztraubensauerem Ammon gab mit Zinknitrat einen weissen, nicht eben deutlich krystallinischen, mit Kupfernitrat einen blauen deutlich krystallinischen Niederschlag.

Oxydation der Trimethylbrenztraubensäure.

a) Oxydation mit Silberoxyd. 1 Theil der Trimethylbrenztraubensäure wurde mit mehr als der dreifachen Menge Silberoxyds am Rückflusskühler, der mit einem mit Barytwasser gefüllten Kugelapparat (der wieder seinerseits gegen die Kohlensäure der Athmosphäre durch einen Kaliapparat geschützt war) in Verbindung stand, unter stetem Durchleiten von kohlensäurefreiem Luftstrom durch sechs Stunden erhitzt. Ein bedeutender Niederschlag von Baryumcarbonat bewies die Bildung von Kohlensäure.

Das gewonnene Silbersalz wurde analysirt.

0·2038 *g* des Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0·1043 *g* metallischen Silbers, entsprechend 51·17% Ag.

Für die Bildung der Trimethylessigsäure berechnet sich 51·67% Ag. Diese Zahl beweist die glatte Oxydation der Trimethylbenztraubensäure zu Trimethylessigsäure.

b) Oxydation mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure. Die wässerige Lösung der Trimethylbrenztraubensäure wird bereits durch verdünnte Chromsäurelösungen schon beim gelinden Erhitzen ziemlich rasch oxydirt. Nach Verlauf einiger Minuten war bereits eine rein grüne Färbung des Reactionsgemisches aufgetreten. Ich liess auf je 3 Moleküle der Säure je ein Molekül Kaliumbichromat und 4 Moleküle Schwefelsäure, letzteres Oxydationsgemisch in 1%iger Lösung, einwirken. Den Mengenverhältnissen der Ingredienzen war die Gleichung:

$$3C_6H_{10}O_3+K_2Cr_2C_7+4H_2SO_4=3C_5H_{10}O_2+K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+ \\ +3CO_2+4H_2O$$

zu Grunde gelegt.

Die Kohlensäure wurde wie beim vorangehenden Versuche nachgewiesen. Der Rückstand wurde aus dem Ölbade abdestillirt und die Menge der übergegangenen Säure durch Titration bestimmt.

Die aus 0·5 *g* der Trimethylbrenztraubensäure entstandene, mit Wasserdampf flüchtige Säure verlangte 0·1959 *g* Natriumhydrat zur Neutralisation, während vorstehende Gleichung 0·1961 *g* erwarten lässt.

Das so gebildete Natriumsalz gab mit essigsaurem Phenylhydrazin gar keine Trübung, wodurch die vollständige Abwesenheit der Trimethylbrenztraubensäure erwiesen ist. Das Natriumsalz wurde durch Hinzufügung einer zur völligen Zerlegung ungenügenden Menge Schwefelsäure in zwei Fractionen zerlegt und die so isolirten Säurefractionen mit Silberoxyd gekocht. Die Untersuchung der Silbersalze bewies, dass reines trimethylessigsaueres Silber vorlag:

I. Fraction: 0·2528 *g* Silbersalz gaben beim Glühen 0·1304 *g* Silber, entsprechend 51·58% metallischen Silbers.

II. Fraction: 0·2523 *g* des Salzes hinterliessen 0·1295 *g* Silber, entsprechend 51·33% metallischen Silbers.

Die Theorie verlangt für das trimethylessigsaure Salz 51·67% metallischen Silbers.

Eine Spiegelbildung wurde während des Kochens mit Silberoxyd nicht beobachtet. Um eine etwaige pulverige Abscheidung des Silbers nachzuweisen, wurde das auf dem Filter gesammelte überschüssige Silberoxyd der beiden Fractionen in verdünnter Essigsäure aufgelöst. Die vollständig klare Lösung desselben schliesst jede Reduction des Silberoxyds aus. Hiedurch ist die Abwesenheit der Trimethylbrenztraubensäure und der Ameisensäure nachgewiesen und die quantitative Überführung der Trimethylbrenztraubensäure durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Trimethylessigsäure bestätigt.

Reduction der Trimethylbrenztraubensäure.

Ähnlich wie man von Brenztraubensäure durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff zur Milchsäure gelangt, hoffte ich durch Reduction der Trimethylbrenztraubensäure zu einer trimethylirten Äthylidenmilchsäure zu gelangen. Ein diesbezüglicher Versuch bestätigte diese Vermuthung vollauf. Die Darstellung

erfolgte in folgender Weise: 1 Theil der Trimethylbrenztraubensäure wurde in Wasser gelöst und mit der achtfachen Menge Natriumamalgam (vierprocentig) versetzt. Nach eintägigem Stehenbleiben wurde abfiltrirt, mit Schwefelsäure übersättigt und die organische Säure mit Äther bis zur Erschöpfung extrahirt. Der vom Äther aus dem Wasserbade befreite Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und im Vacuum über Schwefelsäure zum Krystallisiren gestellt. Die Ausbeute ist nahezu eine theoretische.

Dass eine Veränderung stattgefunden, folgt aus dem veränderten Habitus der Krystalle, und aus dem Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit welchem auch nicht eine Spur einer Trübung entsteht.

Die Krystalle schmelzen bei 87—88° C. und sind in Wasser und Äther leicht löslich.

Die Analyse dieses Reductionsproductes führte zur Formel: $C_6H_{12}O_3$. Bei der Verbrennung mit Bleichromat erhielt ich nämlich folgendes Resultat:

I. 0·2327 *g* Substanz gaben 0·1885 H_2O und 0·4648 CO_2.
II. 0·2835 *g* Substanz lieferten 0·2304 H_2O und 0·5654 CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{12}O_3$	Berechnet für $C_6H_{10}O_3$
	I	II		
Kohlenstoff	54·49	54·39	54·54	55·37
Wasserstoff	8·98	9·02	9·09	7·71

Die krystallographische Untersuchung hatte Herr Dr. J. Hockauf, Assistent des Herrn Prof. A. Schrauf, die Güte auszuführen. Er theilt mir darüber Folgendes mit: „Krystalle ziemlich gross, farblos, durchsichtig, glasglänzend, schlecht entwickelt. Wahrscheinlich monosymmetrisch. Auftretende Formen *a* (100) *m* (110) *d* (011). Die Flächen an dem zur Bestimmung gewählten Krystalle waren matt, corrodirt, gekrümmt, und gaben undeutliche, verschwommene, kaum sichtbare Signale. Die vorläufigen Messungen ergaben nachstehende Werthe:

$$a\,m\ (100)\,(110) = 55°\,23'$$
$$a\,m_1\ (100)\,(1\bar{1}0) = 55°\,21'$$

$a_1 m_2$ $(\bar{1}00)$ $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 55° 41′
$a_1 m_3$ $(\bar{1}00)$ $(\bar{1}10)$ = circa 55°
$m_1 m_2$ $(1\bar{1}0)$ $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 69° 8′
$m\, m_3$ (110) $(\bar{1}10)$ = 68° 44′
$a\, d$ (100) (011) = 82° 1′
$a\, d_1$ (100) $(0\bar{1}1)$ = 81° 12′
$a_1 d$ $(\bar{1}00)$ (011) = 97° 55′
$a_1 d_1$ $(\bar{1}00)$ $(0\bar{1}1)$ = 98° 50′
$d\, d_1$ (011) $(0\bar{1}1)$ = 84° 38′
$m\, d$ (110) (011) = circa 52°
$m_3 d$ $(\bar{1}10)$ (011) = 63° 15′ (circa).

Annäherndes Axenverhältniss $a : b : c = 1 \cdot 45 : 1 : 1 \cdot 10$

$\eta = 80°$ ungefähr.

Spaltbar nach dem Prisma (110); wahrscheinlich auch nach (100). Substanz stark doppelbrechend. Spaltblättchen nach dem Prisma zeigt den Austritt einer Axe in der Mitte des Gesichtsfeldes. Das Bild der Axe zeigt zahlreiche Ringe. Charakter der Doppelbrechung am vorhandenen Materiale nicht bestimmbar."

Die Trimethyläthylidenmilchsäure gibt ein nicht krystallisirendes Calciumsalz, das im Wasser leicht löslich ist.

Beim Kochen der Säure mit Silberoxyd fand eine unbedeutende Reduction statt. Das Silbersalz gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0·2132 *g* Salz hinterliessen 0·0966 *g* metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{11}O_3Ag$
Silber......	45·30	45·31

Das Zink- und Kupfersalz werden als krystallinische schwerlösliche Niederschläge erhalten.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid wird die β-Trimethyläthylidenmilchsäure anscheinend in ein Acetylderivat übergeführt, welches jedoch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Aus den vorgeführten Versuchen folgt, dass die durch alkalisches Kaliumpermanganat aus dem Pinakolin gewonnene Säure durch die Formel:

$$\begin{array}{l} C.(CH_3)_3 \\ | \\ CO \\ | \\ COOH, \end{array}$$

ihre Phenylhydrazinverbindung:

$$\begin{array}{l} C\cdot(CH_3)_3 \\ | \\ C=N-N\begin{array}{l}\diagup C_6H_5 \\ \diagdown H\end{array} \\ | \\ COOH \end{array}$$

und das Reductionsproduct:

$$\begin{array}{l} C.(CH_3)_3 \\ | \\ C\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown H\end{array} \\ | \\ COOH \end{array}$$

charakterisirt sind.

Die Oxydation von Ketonen zu Ketonsäuren mit gleicher Kohlenstoffatomanzahl wurde meines Wissens bisher nicht beobachtet. Der Vorgang widerspricht der bekannten Popow'schen Oxydationsregel.

Um den von mir stricte nachgewiesenen, scheinbar abnormalen Verlauf der Oxydation des Pinakolins zu erklären, muss man wohl annehmen, dass sich intermediär das Condensationsproduct:

$$\begin{array}{l} CH_3\diagdown \\ CH_3-C-CO-CH=\overset{CH_3}{\overset{\diagdown}{C}}-C\begin{array}{l}\diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{array} \\ CH_3\diagup \end{array}$$

bildet, welches durch Oxydation in ein Molekül Pinakolin und ein Molekül Trimethylbrenztraubensäure zerfällt, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3\diagdown \\ CH_3-C-CO-CH\;\vdots\!=\;\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-C\begin{array}{l}\diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{array}+3O= \\ CH_3\diagup \end{array}$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C. - CO - COOH + \overset{\displaystyle CH_3}{\underset{}{\overset{|}{C}}}O. - C \!\!<\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Das durch Zerfall entstandene Pinakolin müsste einer neuerlichen Oxydation unterliegen und so fort, bis schliesslich kein unzersetztes Pinakolin vorhanden ist.

Ist diese Auffassung richtig, dann müsste man erwarten, dass sowohl alle condensirbaren Ketone durch alkalisches Kaliumpermanganat zu den ihnen entsprechenden Ketonsäuren oxydirt würden und weiterhin, dass diese Ketonsäuren auch aus den fertigen Condensationsproducten durch Oxydation erhalten werden könnten. In der That konnte ich durch Oxydation des Acetons mit alkalischem Permanganat eine kleine Menge Brenztraubensäure gewinnen, die in Form ihrer Phenylhydrazinverbindung nachgewiesen wurde. Ich habe somit allen Anlass, eine Verallgemeinerung dieser Reaction zu versuchen und werde in einer zweiten Abhandlung über die Oxydation anderer Ketone zu Ketoncarbonsäuren berichten.

Zum Schlusse sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer dem Herrn Prof. A. Lieben und Herrn Dr. S. Zeisel für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung vorliegender Arbeit den tiefsten Dank auszusprechen.

Zur Kenntniss der hydrirten Chinolinderivate

von

Dr. Otto Srpek.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

Soweit bisher Untersuchungen ausgeführt sind, haben alle Derivate des Chinolins die Fähigkeit, durch Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff in Verbindungen überzugehen, in welchen man einen reducirten Pyridinring annimmt.

Das Verhalten solcher reducirter Chinoline, bei Eingriffen den addirten Wasserstoff wieder abzuspalten, ist bisher noch wenig studirt.

Die in Folgendem beschriebenen Versuche sind nun vorwiegend in der Absicht angestellt worden, die erwähnte Lücke einigermassen auszufüllen. Als Ausgangspunkt diente die Tetrahydrochininsäure, die bis dahin nicht bekannt war und aus experimentellen Gründen für die geplanten Reactionen besonders geeignet erschien.

Reduction der Chininsäure.

Mit Benützung der von Weidel[1] für die Reduction der Cinchoninsäure gemachten Angaben schlug ich folgenden Gang ein:

20 *g* des Chlorhydrates der Chininsäure wurden in 100 *g* concentrirter Salzsäure gelöst, 10 *g* Zinnchlorür zugesetzt und allmälig 28 *g* Zinn eingetragen. Auf dem Wasserbade erwärmt, trat nach einer Stunde Lösung des Zinns bis auf einen geringen Rest ein, und auch dieser wurde nach einviertelstündigem Kochen am Drahtnetze in Lösung erhalten. Der Kolbeninhalt bildete eine

[1] Monatshefte f. Chemie, Wien, 1882. 62.

rothgelbe Flüssigkeit. Der Überschuss der Salzsäure wurde durch Abdampfen vertrieben, und die Flüssigkeit hierauf in einer Glasschale der Krystallisation überlassen. Nach wenigen Stunden begann die Abscheidung des in kleinen gelblich gefärbten Nadeln krystallisirenden Zinndoppelsalzes. Hatte die Krystallisation einmal begonnen, verwandelte sich der Schaleninhalt bald in eine compacte zähe Masse. Leider ging die Entfernung der Mutterlauge durch Absaugen derart langsam vor sich, dass ich mich gezwungen sah, das ganze Reactionsproduct wieder in viel Wasser zu lösen und dann das Zinn mittelst Schwefelwasserstoffgas auszufällen. Das vollständig entzinnte Filtrat aus einem Kolben im Kohlensäurestrom abdestillirt, schied, entsprechend eingeengt und in eine Schale gebracht, beim Abkühlen einen schwach gefärbten krystallinischen Körper ab, der von der braunen Mutterlauge durch Absaugen entfernt wurde.

Das feste Product löste ich abermals in der zur Lösung gerade nothwendigen Menge Wassers, setzte etwa ein Drittel Volumen concentrirter Salzsäure zu und dampfte abermals am Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation ein. Nach mehrmaligem derartigen Umkrystallisiren erhielt ich einen schwach gefärbten Körper in Form kleiner feiner Nädelchen. Trotz wiederholter Versuche konnte die entstandene Verbindung nicht rein weiss erhalten werden.

Versucht man aus salzsäurehältigem Alkohol umzukrystallisiren, erscheinen die Krystalle zwar grösser ausgebildet, die Mutterlauge bräunt sich aber ganz intensiv und hängt die Färbung auch den Krystallen an.

Der schliesslich erreichbare Schmelzpunkt zeigte sich constant bei 205—206° C. (uncorr.)

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·2768 *g* Substanz, bei 100° vorher getrocknet, lieferten mit Bleichromat im geschlossenen Rohre verbrannt, 0·5481 *g* CO_2 und 0·1485 *g* H^2O.

II. Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurden 0·3536 *g* Substanz in wenig Wasser gelöst und zur schwach gelb gefärbten Lösung Silbernitrat zugesetzt. Es fiel neben Chlorsilber ein violetter Körper aus, der bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure in Lösung ging. Nach mehrmaligem Decantiren mit salpetersäurehältigem Wasser bringt man das Chlorsilber auf's Filter, entfernt durch Waschen mit Alkohol

die dem Chlorsilber anhaftende Färbung und wäscht schliesslich mit kaltem Wasser gut aus.

0·3536 *g* Substanz entsprachen 0·2118 *g* AgCl.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_3+HCl$
C	54·01%	—	54·2 %
H	5·96%	—	5·74%
Cl	—	14·78%	14·69%

Der neu entstandene Körper enthält demnach um vier Wasserstoffatome mehr als die Chininsäure und ist als das Chlorhydrat der Tetrahydrochininsäure anzusehen.

In Alkohol und Wasser leicht löslich, zeigt diese hydrirte Säure in hohem Grade reducirende Eigenschaften. Mit Eisenchlorid versetzt, tritt augenblicklich Blaufärbung ein, die allmälig in Carminroth übergeht.

Nach den bis jetzt gewonnenen Erfahrungen ist jedenfalls auch hier die Hydrirung im Pyridinkerne vor sich gegangen. Dass aber zum Mindesten zwei Wasserstoffatome im Pyridinkerne angelagert wurden, ergibt sich durch die Bildung des Acetylproductes.

Das

Acetylproduct

wurde durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Chlorhydrat der Tetrahydrochininsäure auf folgende Weise gewonnen:

Ich übergoss 1 *g* Substanz mit etwa 15 cm^3 Essigsäureanhydrid im Kölbchen und erhitzte am Rückflusskühler. Es trat bald vollständig Lösung ein, indem gleichzeitig Salzsäuregas entwich. Nach etwa zwei Stunden wurde der Kühler gewendet und das überschüssige Essigsäureanhydrid bis auf ein geringes Volumen abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit in einem Schälchen abgedampft, hinterliess einen dicken Syrup, der auch nach zwei Tagen unverändert geblieben war, aber rasch krystallisirte, als ich ihn mit etwas Wasser verrieb und mit Alkohol überschichtete.

Die Krystalle von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, sind in heissem Wasser leicht löslich. Beim Erkalten scheidet sich das Product zunächst wieder ölig ab, erstarrt aber fast augenblicklich, sobald einige Kryställchen eingeworfen werden.

Aus Wasser mehrmals umkrystallisirt, zeigt das Reactionsproduct den Schmelzpunkt 240—241° C. (uncorr.)

Zur Analyse wurden 0·2679 *g* getrockneter Substanz genommen, welche 0·6166 *g* CO^2 und 0·1483 *g* H_2O lieferten.

Diesem Ergebnisse entsprechen folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}(C_2H_3O)NO_3$
C	62·77%	62·65%
H	6·15%	6·02%

Die Acetotetrahydrochininsäure ist im kalten Wasser und Alkohol schwer, in den heissen Flüssigkeiten jedoch leicht löslich. Vom Äther wird sie kaum aufgenommen. Silbernitrat oder Eisenchlorid rufen keine Farbenveränderungen hervor.

Die Bildung des Acetylproductes weist auf die Anwesenheit einer Imidgruppe in der reducirten Chininsäure hin. Die Gruppe — NH — kann sich aber nur durch die Lösung einer doppelten Bindung im Pyridinkern gebildet haben.

Einwirkung von Brom auf das Chlorhydrat der Tetrahydrochininsäure.

Es war anzunehmen, dass durch Behandeln der Tetrahydrochininsäure mit Brom ein Theil des addirten Wasserstoffes, vielleicht auch der gesammte abgeschalten, möglicherweise aber auch die Carboxylgruppe austreten würde. 2 *g* der gepulverten trockenen Substanz wurden mit 8 *g* Br (auf 4 mal 4 Br berechnete Menge) in einem hohen Becherglase übergossen, worauf sofort derart stürmische Reaction unter starker Selbsterwärmung eintrat, dass das Becherglas mit einem Uhrglase bedeckt werden musste, um das Hinausschleudern des Reactionsgemenges zu verhüten. Nach Beendigung der Reaction wird am Wasserbad erwärmt, um den Überschuss von Brom zu vertreiben, wobei ein fester rother Körper zurückbleibt.

Behandelt man denselben mit heissem Wasser, geht wieder Brom in Lösung. Auch mit Salzsäure lassen sich dem Körper beträchtliche Mengen Brom entziehen. Das Wasser kann stets fortgegossen werden, da von dem festen Product nichts in Lösung geht, die Salzsäure jedoch löst weniges auf, und hinterlässt beim

Abdampfen einen gelben Rückstand, den man mit dem Becherglasinhalte, der durch das oftmalige Auskochen auch gelb geworden ist, vereinigen kann.

Bei späteren Versuchen behandelte ich nur zwei- bis dreimal mit wenig heisser Salzsäure, wusch mit Wasser und kochte einmal mit verdünnter Natriumbisulfitlösung aus, wobei sogleich ein schwach gelb gefärbter Körper entstand. Es scheint, dass sich zunächst ein Bromadditionsproduct bildet, das aber unbeständig ist und durch Behandlung mit erwähnten Agentien unter Bromabgabe in die gelbe Verbindung übergeht. Auch durch Alkohol lässt sich diese Zerlegung beim Erwärmen bewerkstelligen. Das erhaltene gelbe Reactionsproduct löst sich nicht in Wasser, wenig in Salzsäure, leicht in heissem Alkohol, siedendem Eisessig und Xylol. Aus letzterem lässt sich der vorliegende Körper gut umkrystallisiren und bildet dann lange, fast schneeweisse, feine Nadeln, die filzartig ineinander verschlungen sind. Nach zweimaligem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt bei 233° C. constant. Der Körper ist weder in kohlensauren Alkalien, noch in Alkalien löslich, er muss sich demnach unter Abspaltung der Carboxylgruppe gebildet haben.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

I. 0·2355 *g* Substanz gaben 0·2601 *g* CO_2 und 0·0370 *g* H_2O.

II. Zur Bestimmung des Bromgehaltes wurde die Substanz im Rohre mit Ätzkalk geglüht.
0·2285 *g* Substanz gaben 0·3243 *g* AgBr.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_6Br_3NO$
	I.	II.	
C	30·12%	—	30·30
H	1·74%	—	1·51
Br	—	60·39	60·60

Die Substanz hat nicht nur die Zusammensetzung eines Tribromchinanisols, sondern auch, bis auf den höher liegenden Schmelzpunkt, die gleichen Eigenschaften, wie das von Skraup[1] aus Thallin erhaltene Tribromchinanisol. Zum Vergleich wurde letzteres dargestellt, und gefunden, dass es nach oftmaligem Umkrystallisiren höher schmilzt als angegeben ist und denselben

[1] Monatsh. f. Chem., Wien 1885, 772.

Schmelzpunkt besitzt, wie das aus der Tetrahydrochininsäure dargestellte Product. Die Bromirung hatte also auch die Abschaltung der Carboxylgrupe aus der Tetrahydrochininsäure veranlasst, und waren an die Stelle von sechs Wasserstoffatomen drei Atome Brom eingetreten.

Die Reaction kann man sich nach folgender Gleichung verlaufend denken:

$$C_6H_3(CH_3O)C_3H_5{}^{COOH}_{NH}+10Br=C_9H_3(CH_3O)Br_3N+7BrH+CO^2$$

Infolge der erwähnten Übereinstimmung habe ich mir das gebromte Chinanisol für die weiteren Versuche aus Thallin dargestellt, das Herr Prof. Skraup mir zur Verfügung stellte.

Da ich bei der Bromirung von festem Thallin, wie sie Skraup beschreibt, Schwierigkeiten beobachtete, es bildet sich nämlich bei dieser Reaction häufig in bedeutender Menge ein grüner Körper, der in Xylol unlöslich ist, wodurch die Ausbeute und noch mehr die Reinigung von Bromchinanisol sehr beeinträchtigt wird, sah ich mich veranlasst, die Darstellung abzuändern. Bevor ich jedoch auf die Besprechung dieses Reactionsverfahrens übergehe, will ich zunächst die Entstehung und Eigenschaften eines Tribromoxychinolins erwähnen.

Einwirkung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf Tribromchinanisol.

Bei der Bromirung der Tetrahydrochininsäure war die im Benzolkern sitzende Methoxylgruppe intact geblieben. Durch geeignete Behandlung des Tribromchinanisols mit concentrirter Salzsäure liess sich die Bildung eines gebromten Oxychinolins erwarten. Ich brachte 2 *g* Substanz in eine Einschmelzröhre, übergoss mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure, stellte die Röhre in Kältemischung und leitete Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung ein. Hierauf wurde die Röhre geschlossen und während zwei Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen war in der Röhre nur geringer Druck vorhanden.

Ich sättigte nochmals mit Salzsäuregas und erhitzte durch zwei Stunden auf 170—180° C. Beim Öffnen der Röhre entwich unter starkem Druck neben Chlorwasserstoff ein Gas, welches

mit grün gesäumter Flamme brannte und den Geruch nach Chlormethyl besass. Im Rohre waren kleine Nadeln von gelber Farbe abgeschieden. Der feste Körper wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, aus der Salzsäure in Lösung gegangenes Product mittels Wasser ausgefällt oder durch Abdampfen gewonnen und mit dem am Filter befindlichen vereinigt. In Wasser ist die erhaltene Verbindung unlöslich, löslich jedoch bis auf geringe Spuren von unverändertem Tribromchinanisol in sehr verdünnter Kalilauge.

Die Lösung hat gelbe Farbe. Versetzt man sie bis zur schwach sauren Reaction mit Salzsäure oder Essigsäure, fällt ein weisser, voluminöser, doch krystallinischer Körper aus. Derselbe wurde filtrirt und mit Wasser gut gewaschen. Aus Eisessig umkrystallisirt, bildet die neue Verbindung feine, regelmässige Nadeln, die sich filzartig verschlingen. Die Krystalle können äusserlich von denen des Ausgangsproductes kaum unterschieden werden, der Schmelzpunkt liegt aber bei 218° C. (uncorr.) und auch die Zusammensetzung ist verändert.

Die Brombestimmung gab folgende Zahlen:

Aus 0·3153 *g* Substanz erhielt ich 0·4638 BrAg.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_3(OH)Br_3N$
Br	62·59%	62·66%

Die Reaction ist also in der erwarteten Weise vor sich gegangen und lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_9H_3(OCH_3)Br_3N + HCl = C_9H_3(OH)Br_3N + CH_3Cl.$$

Dieses Reactionsproduct äussert seinen Phenolcharakter in seiner leichten Löslichkeit in verdünnter Kalilauge. Beim Vermischen einer gesättigten Lösung des Tribromoxychinolins in Kalilauge mit Silbernitrat bildet sich ein weisser, amorpher Niederschlag; es bildet sich mit Kupferacetat ein schmutziggrüner und mit Eisenchlorid entsteht anfangs eine rothbraune Färbung, alsbald fällt aber ein brauner, amorpher Niederschlag aus.

Das Tribromoxychinolin ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, schwer löslich selbst in heisser Salzsäure.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und sehr leicht in concentrirter Salpetersäure, in der Hitze auch in kohlensaurem Natron und kann es aus Benzol, besser aus Eisessig oder Xylol umkrystallisirt werden.

Aus der Lösung dieses Phenolproductes in verdünnter Kalilauge wird durch concentrirten Ätzkali im Überschusse das Kaliumphenolat als gelber, flockiger Körper abgeschieden.

Wie ich schon oben ewähnt habe, geht die Bildung des Tribromchinanisols bei der Einwirkung von Brom auf Thallin nicht ganz glatt vor sich, da nebenher häufig in nicht geringer Menge ein grüner, amorpher Körper entsteht, welcher die Ausbeute an erwünschtem Producte erniedrigt. Behandelt man jedoch nicht festes Thallin, sondern eine salzsaure Lösung desselben mit Brom, nimmt die Reaction einen günstigeren Verlauf. Werden in die Lösung von Thallin in concentrirter Salzsäure auf ein Molekül desselben acht Moleküle Br eingetragen, so tritt sehr starke Wärmeentwicklung ein. Zunächst bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, eine schwere, dunkelbraune und eine leichte, schwach gefärbte Schichte. So lange das Gemenge heiss, entweichen dem Becherglase stossweise Brom und Bromwasserstoffdämpfe. Allmälig nimmt die Energie der Einwirkung ab, und ist Abkühlung eingetreten, entweichen aus dem Becherglase neue Dampfmengen erst dann, wenn am Wasserbade erwärmt wird. Alsbald beginnt die Abscheidung eines rothen, festen Körpers, der schliesslich als compacte Masse das Becherglas erfüllt. Durch Auskochen mit Wasser, Salzsäure und Natriumbisulfit wird anhaftendes oder locker gebundenes Brom entzogen, wobei die rothe Farbe wieder in gelb umschlägt, und die anfangs harzige Masse pulverig fest wird.

Ich erhielt aus 10 *g* Thallin 20 *g* trockenes gebromtes Product, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig, aber nicht bei 233° C., sondern viel tiefer schmolz, und beim Behandeln mit sehr verdünnter heisser Kalilauge zum Theil in Lösung ging, während 15 *g* ungelöst blieben. Der Schmelzpunkt des in Kalilauge unlöslichen, aus Xylol umkrystallisirten Körpers war 233° C., also identisch mit dem des Tribromchinanisols, während sich die aus der Lösung in Kalilauge mittelst verdünnter Salzsäure oder Essigsäure ausgeschiedene Verbindung als das Tribromoxychinolin mit dem Schmelzpunkt 218° C. erwies.

Die Bromirung des Thallins, auf die besprochene Weise ausgeführt, hat demnach den grossen Vortheil, vorzügliche Ausbeuten zu geben, und veranlasst zugleich die Bildung des Phenolproductes in ziemlicher Menge, auf welches es mir für unten zu besprechende Versuche ankam.

Die Ausbeute an Tribromoxychinolin lässt sich auf Kosten einer geringeren Bildung des Tribromchinanisols erhöhen, wenn zur Lösung des Thallins die dreifache Menge Salzsäure als zur Lösung eben nöthig verwendet wird, etwa auf 10 *g* Thallin, 40 cm^3 starker Chlorwasserstoffsäure, und wenn man das Reactionsgemenge nach dem Eintragen von Brom nicht abkühlen lässt, sondern sobald die Haupteinwirkung vorüber, sofort am bereits angeheitzten Wasserbade erwärmt. So erhielt ich aus 10 *g* Thallin 10 *g* Phenol und 8 *g* Tribromchinanisol.

Die Analyse hatte festgestellt, dass durch die Bromirung drei Bromatome eingetreten waren. Obzwar von vorneherein sehr wahrscheinlich erschien, dass der Bromeintritt mit der Wasserstoffabspaltung zusammenhänge, also die drei Bromatome an den Pyridinring treten, war die Möglichkeit, dass zum Mindesten theilweise auch im Benzolrest Substitution erfolge, nicht zu vernachlässigen.

Zur Entscheidung erschien der einfachste Weg in der Oxydation des Bromchinanisols und des Tribromoxychinolins, die auch Aufschluss gebracht hat. War die Bromirung im Benzol vor sich gegangen, liess sich analog den bei im Benzolkerne substituirten Nitroderivaten [1] des Chinolins gemachten Erfahrungen erwarten, dass eine Pyridincarbonsäure gebildet würde; war der Pyridinkern bromirt, musste die Bildung einer gebromten Pyridincarbonsäure zu erwarten sein.

Bei der zunächst mit Chromsäure im geschlossenen Rohre versuchten Oxydation des Tribromchinanisols erfolgte keine merkliche Einwirkung, und erhielt ich fast die ganze Menge angewandter Substanz unverändert wieder zurück.

Ein zufriedenstellendes Resultat ergab sich jedoch bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure.

---

[1] Claus und Krämer, B. B. XVIII, 1243.

Oxydation des Tribromchinanisols mittelst concentrirter Salpetersäure.

In einer untubulirten Retorte mit langem Hals, der mit einem Liebig'schen Kühler umgeben war, wurden 5 *g* gepulvertes Tribromchinanisol mit etwa 25 cm^3 conc. Salpetersäure übergossen. Die Retorte wurde mit dem Halse nach aufwärts eingeklemmt und am Drahtnetze erwärmt. Schon in der Kälte tritt Lösung ein, und die Retorte füllt sich mit schwach braun gefärbten Dämpfen.

Beginnt man zu erhitzen, entweichen alsbald unter starkem Aufschäumen dunkelrothbraune Gase. Die Erwärmung muss anfangs mit kleiner Flamme geschehen; ist das Schäumen beendet, kann mit voller Flamme erhitzt werden. Setzt man gleich anfangs an das Ende des Retortenhalses ein nach abwärts gebogenes Gasleitungsrohr und leitet die Gase durch eine salpetersaure Silbernitratlösung, fällt Bromsilber aus. Man erhält etwa vier Stunden kochend. Nach dieser Zeit hat die Gasentwicklung aufgehört, und die Flüssigkeit hat eine lichtgelbe Farbe angenommen. Nun wird die Retorte mit dem Halse nach abwärts gewendet, der Inhalt bis auf einen kleinen Rest abdestillirt und dieser in eine Glasschale gespült. Schon beim Verdünnen mit dem Spülwasser fällt in geringer Menge ein weisser flockiger Körper aus.

Die Schale wird aufs Wasserbad gesetzt und die Flüssigkeit eingedampft.

Es hinterbleibt eine syrupartige, gelbe Masse. Mit Wasser verrieben, lässt sich ein weisser, flockiger Körper abscheiden. Abfiltrirt und mit kohlensaurem Natron behandelt, löst sich der Körper schon beim schwachen Erwärmen bis auf geringe Mengen unveränderter Substanz auf.

Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit Salzsäure bis zur sauren Reaction und dampft am Wasserbade bis zur Trockniss ab.

Der weisse Körper wird mit wenig Wasser gut verrieben, wodurch Chlornatrium in Lösung geht. Das neue Reactionsproduct wird aufs Saugfilter gebracht. Nicht selten bildet sich, besonders bei längerem Stehen der Lösung der Säure in kohlensaurem Natron, eine rothe Färbung, welche auch nach Abscheidung der freien Säure dieser anhängt. Die Färbung lässt sich jedoch leicht

durch Auskochen mit Thierkohle beseitigen. Aus dem Filtrate krystallisirt die Säure nach dem Einengen am Wasserbade in feinen, regelmässigen, prismatischen Nadeln. Da schon während des Versuches das Entweichen bedeutender Mengen Broms festgestellt wurde, liess sich zunächst eine bromärmere Säure erwarten. Der Schmelzpunkt liegt bei 182° C. (uncorr.) Die Analyse ergab die Zusammensetzung einer einfach gebromten Pyridinmonocarbonsäure.

I. 0·2150 *g* Substanz lieferten 0·2808 *g* CO^2 und 0·0495 *g* H_2O.

II. Zur Halogenbestimmung wurde die Substanz im Rohr mit Kalk geglüht, und erhielt ich aus 0·2039 *g* Substanz 0·1916 AgBr.

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_3BrNCOOH$
	I.	II.	
C	35·61%	—	35·64%
H	2·30%	—	1·98%
Br	—	39·98%	39·64%

Dem Schmelzpunkte nach ist diese Säure wohl identisch mit der von Claus und Collishonn[1] durch Erhitzen der Monobromdicarbonpyridinsäure erhaltenen Bromnicotinsäure. Da die Eigenschaften dieser Säure nicht näher angegeben sind, seien hier einige Angaben gemacht. Die Säure löst sich etwa in 70 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt schon beim geringen Abkühlen wieder aus. Leicht löslich ist sie in Äther und Alkohol. Unter theilweiser Zersetzung lässt sich die Säure sublimiren, wobei deutlich Pyridingeruch wahrnehmbar wird. Sublimirt bildet die Säure prächtig perlmutterglänzende Kryställchen. Die Säure liefert ein schwer lösliches Bleisalz, durch Ausfällen mit Bleiacetat als schweres, weisses Pulver erhalten, ein schwer lösliches Kupfersalz, durch Ausfällen mit Kupferacetat gebildet, und ein ziemlich lichtbeständiges, ebenfalls in Wasser schwer lösliches Silbersalz.

Das Barytsalz und das schön krystallisirende Kalksalz können aus Wasser leicht umkrystallisirt werden. Als Beleg für die obige Formel der Säure analysirte ich das Silber- und Kalksalz.

[1] B. B. IX, 2768.

Silbersalz.

Dieses Salz wurde aus der Lösung der Säure im Wasser mit Silbernitrat ausgefällt und als ein im Wasser schwer lösliches Pulver erhalten. Die weisse Farbe des Salzes wurde auch nach mehrständigem Stehen im Lichte kaum merklich verändert.

0·2291 *g* Substanz gaben durch Glühen im Wasserstoffstrome bis zur Gewichtsconstanz 0·0807 *g* Ag.



	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4BrN(COOAg)$
Ag	35·22%	34·95%

Kalksalz.

Fügt man allmälig zur Lösung der Säure in kochendem Wasser kohlensauren Kalk, bis die saure Reaction vollständig verschwunden ist, so krystallisirt beim Eindampfen des Filtrates in schönen, feinen, regelmässigen Nadeln das Kalksalz aus.

0·2893 *g* getrockneter Substanz, mit concentrirtem H_2SO_4 abgeraucht, gaben 0·0901 *g* $CaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_3BrNCO_2)_2Ca$
Ca	9·16%	9·04%

Das Salz ist in 50 Theilen heissen Wassers löslich und krystallisirt bei geringstem Abkühlen wieder aus. Wird das trockene Salz für sich erhitzt, tritt unter Aufblähung und Verkohlung der Substanz der Geruch nach Pyridin auf.

Oxydation des Tribromoxychinolins.

Von dem bei 118° C. schmelzendem Phenolproducte suspendirte ich 10 *g* in etwa 300 *g* Wasser, erwärmte am Wasserbade und setzte hierauf verdünnte Kalilauge tropfenweise zu, bis eben vollständig Lösung eingetreten war. Ich bemerke, dass selbst ein Überschuss an Kalilauge den Verlauf der Reaction verzögert. Nach dem Erkalten begann ich mit dem tropfenweisen Zusatz der auf acht Sauerstoff berechneten Menge von 21 *g* Kaliumpermanganat in vierpercentiger Lösung. In der Kälte schon trat ziemlich rasch Entfärbung ein, und brauchte die Reac-

tion erst dann durch Erwärmen unterstützt werden, als bereits die Hälfte der Chamäleonlösung zugesetzt worden war. Nach vierundzwanzigstündigem Erhitzen am Wasserbade war die Reaction beendet. Vom ausgeschiedenen Braunstein wurde heiss filtrirt, der Braunstein mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und während des Eindampfens am Wasserbade mit Schwefelsäure stets neutral gehalten. Man engt die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation ein, setzt ein gleiches Volumen Alkohol zu, saugt nach dem Erkalten von den ausgeschiedenen anorganischen Salzen ab und wäscht mit 50%igem Alkohol nach. Das alkoholische Filtrat wird am Wasserbade zur Verjagung des Alkohols erwärmt. Hierauf wird die Flüssigkeit gekocht und mit Kupferacetat ausgefällt. Das pulverige, lichtblaue Kupfersalz wurde nach Waschen mit heissem Wasser in etwa 100 cm^3 Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Vom Schwefelkupfer wurde filtrirt und das farblose Filtrat am Wasserbade eingedampft.

Es hinterbleibt ein gelber Syrup. Wird dieser mit Wasser verrieben, scheidet sich die Säure krystallinisch ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich die Säure rein weiss.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0·125 *g* Substanz gaben beim successiven Erhitzen auf 80—100° C. 0·0090 *g* Wasser ab.

II. 0·1887 *g* lufttrockene Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0·2190 *g* CO^2 und 0·0441 *g* H_2O.

III. 0·3821 *g* lufttrockene Substanz, mit Ätzkalk geglüht, gaben 0·2757 *g* AgBr.

	Gefunden			Berechnet für $C_5H_2BrN(COOH)_2+H_2O$
	I.	II.	III.	
H_2O	7·20%	—	—	6·80%
C	—	31·64%	—	31·81%
H	—	2·59%	—	2·27%
Br	—	—	30·70%	30·30%

Die erhaltene Säure ist also eine Monobrompyridindicarbonsäure. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 165° C., wobei sie unter Kohlen-

säureabgabe in die schon beschriebene Bromnicotinsäure übergeht. Eigenschaften und Schmelzpunkt lassen diese Säure als identisch erscheinen mit der von Claus und Collishonn[1] durch Oxydation des aus dem Propylbromidchinolindibromid dargestellten Monobromchinolins mittels Kaliumpermanganat neben Oxalylanthranilsäure erhaltenen Monobrompyridindicarbonsäure.

In der bezeichneten Abhandlung findet nur die Existenz dieser Säure Erwähnung. Ich habe auch einige Salze dargestellt.

Das Kupfersalz ist in Wasser fast unlöslich und bildet sich als lichtblauer, pulveriger Niederschlag, wenn man zur Lösung der Säure Kupferacetat zusetzt.

Das Bleisalz wird erhalten, wenn man zur wässerigen Lösung der Säure essigsaures Blei zusetzt, und bildet einen in Wasser schwer löslichen weissen Körper, der aus viel Wasser umkrystallisirt die Form kleiner Nädelchen annimmt. Das Bleisalz enthält kein Krystallwasser.

Zur Bestimmung des Bleigehaltes wurden 0·3227 *g* Substanz gewonnen, welche, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0·2159 *g* $PbSO_4$ lieferten.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_2BrN(CO_2)_2Pb$
Pb	45·57	45·77

Das Silbersalz, durch Ausfällen mittelst Silbernitrat aus der wässerigen Lösung der Säure erhalten, bildet ein anfangs schneeweisses Pulver, färbt sich jedoch, dem Lichte ausgesetzt, alsbald braun bis schwarz.

Das Kalksalz bildet sich beim Neutralisiren der heissen wässerigen Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk. In heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt es beim Erkalten in regelmässigen, kleinen Nadeln.

Die Analyse des auf 100° bis zur Gewichtsconstanz erhitzten Salzes gab folgendes Resultat:

0·1327 lieferten mit Schwefelsäure abgeraucht 0·0634 *g* $CaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $C_5BrNH_2(CO_2)_2Ca$
Ca	14·06%	14·08%

---

[1] B. B. XX, 2768.

Der Verlauf der Oxydation des Bromchinanisols sowie des Tribromoxychinolins machte es sicher, dass beide Körper ein Bromatom im Pyridinkern enthalten, und machte es zum mindesten sehr wahrscheinlich, dass die anderen zwei Bromatome im Benzolring angelagert sind. Es ist dies einigermassen auffallend; denn wenn bei der Abspaltung der vier im Pyridinkern befindlichen Wasserstoffatome des Thallins und der Tetrahydrochininsäure bei der Bromirung auch Substitution durch Brom stattfindet, so ist es schwer zu erklären, warum diese nur theilweise im Pyridinring und nicht vollständig erfolgt.

Was die Stellung des im Pyridinkerne befindlichen Bromatoms anbelangt, so ist zunächst die α-Stellung ausgeschlossen. Claus[1] untersuchte jenes Bromchinolin, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zur Bildung der Monobrompyridindicarbonsäure führte, und fand, dass beim Erhitzen dieses Bromchinolins mit Wasser auf 120° C. und beim Erhitzen mit Alkoholkalilauge keine Veränderung des Bromchinolins eingetreten war. Wenn das Brom die α-Stellung besässe, hätte, wie dies Friedländer und Ostermayer beim α-Chlorchinolin zeigten, die Bildung von Carbostyril, respective die des Methylcarbostyrils eintreten müssen.

Es kann sich demnach nur um die Entscheidung zwischen der β- und γ-Stellung handeln.

Gelang es, aus einer der Brompyridincarbonsäuren, z. B. aus der Bromnicotinsäure das Brompyridin zu erhalten, so konnte ein Vergleich dieses mit bekanntem Brompyridin über die Stellung des Bromatoms Aufschluss geben.

Ich unterwarf das Kalksalz der Bromnicotinsäure für sich, wie auch gemengt mit Kalk, der trockenen Destillation. Die Operation wurde in einer kleinen Retorte, die mit einem kurzen Liebig'schen Kühler versehen war, ausgeführt. Selbst bei vorsichtigstem Erhitzen blähte sich der Retorteninhalt stark auf und verkohlte. In die Vorlage ging in geringer Menge ein gelbes Öl über, welches einen an Pyridin erinnernden Geruch besass. Brom konnte ich darin deutlich nachweisen. Leider blieb die Ausbeute unter allen Umständen, so auch beim Erhitzen des Kupfersalzes,

---

[1] B. B. XIX, 2768.

so schlecht, dass ich in eine nähere Untersuchung des Destillationsproductes nicht eingehen konnte.

Ich unternahm es nun, aus der Bromnicotinsäure durch Verschmelzen mit Ätzkali die entsprechende Hydroxyverbindung herzustellen.

Zur Ausführung der

Kalischmelze

wurden 2 *g* der Säure in einem eisernen Gefässe mit 5 *g* Ätzkali und mit etwas Wasser erhitzt. Die Anfangs weisse Farbe geht, sobald die Temperatur etwas über 100° C. gestiegen, in Gelb und endlich in Gelbbraun über. Bei 150° liess sich durch Auflösen einer Probe in Wasser und Versetzen mit Salpetersäure und Silbernitrat die erfolgte Abspaltung von Brom deutlich nachweisen. Ich steigerte die Temperatur der ganz dunkelbraun gewordenen Schmelze bis auf 170° C. und hielt bei dieser Temperatur etwa zwanzig Minuten, wobei die Farbe sich nicht mehr änderte. Die in Wasser gelöste Schmelze wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt, wobei Kohlensäure entwich und ein brauner flockiger Körper ausfiel. Nun wurde mit viel Äther bis zur vollständigen Entnahme des in Äther löslichen Theiles ausgeschüttelt. *(A)* Wird die wässerige Flüssigkeit *(B)* mit Kalilauge nahezu neutralisirt und in der Kälte essigsaures Kupfer zugesetzt, fällt ein gelbgrüner Niederschlag aus. Dieser wurde durch Filtration von der Mutterlauge entfernt, mit kaltem Wasser gewaschen, in Wasser suspendirt und mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer wurde eingedampft bis zur beginnenden Abscheidung eines festen Körpers, dessen Form sich unter der Lupe nicht recht unterscheiden liess. Filtrirt, mit wenig Wasser aufgenommen und mit etwas Thierkohle ausgekocht, lässt sich nach mehrmaligem derartigen Umkrystallisiren ein krystallinischer Körper erhalten, dem allerdings immer noch eine braune Färbung anhaftet. Den Schmelzpunkt konnte ich nicht recht fixiren, da schon vor dem Schmelzen des Körpers, u. zw. bei etwa 200°, Zersetzung beginnt.

Der schwach sauer reagirende Körper ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und löst sich in kohlensaurem Natron unter

Kohlensäure Entwicklung leicht auf, beim Erhitzen mit Kalk gibt er den Geruch nach Pyridin.

Mit Bleiacetat entsteht ein weisser Niederschlag, mit Kupferacetat eine gelbgrüne und mit Silbernitrat eine weisse Fällung.

Ich hatte nach oftmaligem Umkrystallisiren so wenig eines noch immer unreinen Productes, dass an eine genauere Untersuchung und Analyse nicht zu denken war. Ich erwähne nur, dass dieser säureartige Körper kein Brom enthält. Vielleicht lag hier die noch nicht dargestellte γ-Oxynicotinsäure vor.

Der Ätherauszug *A* wurde zunächst abdestillirt, wobei sich an den Wänden ein rothgelber Körper absetzte, der in wenig heissem Wasser aufgenommen, sich beim Abdampfen am Wasserbade krystallinisch abschied, und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle in Form ganz schwach gefärbter, kleiner Kryställchen rein erhalten wurde. Er enthält kein Brom, löst sich in kohlensaurem Natron, liefert mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz, färbt sich mit Eisenchlorid gelb und hat den Schmelzpunkt 148° C. Mit Kalk erhitzt, tritt der Geruch nach Pyridin auf. Diese Eigenschaften stimmen mit jenen des γ-Oxypyridins überein, das Lieben und Haitinger[1] durch Erhitzen der Ammonchelidonsäure und Ost[2] aus β-Oxypycolinsäure erhalten haben.

Da die Schmelzpunkte des α-Oxypyridins (106—107°) und des β-Oxypyridins (123·5°) doch ziemlich weit abliegen, lässt sich die Bildung des γ-Oxypyridins, wenngleich es mir auch hier unmöglich war, Analysenbelege zu geben, mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, und wäre demnach die Bromnicotinsäure als γ-Bromnicotinsäure anzusehen.

Reduction des Tribromoxychinolins.

2 *g* gepulverter Substanz wurden in etwa 20 cm^3 concentrirter reiner Salzsäure suspendirt, 6 *g* Zinn in zerkleinertem Zustande zugegeben und am Wasserbade erwärmt. Nach zwei Stunden ist bis auf weniges Zinn alles in Lösung gegangen, die eine schwach gelbe Farbe hat und selbe auch nach weiterem

[1] Monatsh. f. Chem., Wien, IV, 339. B. B. XVI, 1261.

[2] Journ. f. pr. Chem. (N. F.) XXIX, 65

Erhitzen nimmer ändert. Nach dreistündigem Belassen auf dem Wasserbade gibt eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, keinen Niederschlag oder höchstens nur eine leichte Trübung.

Die überschüssige Salzsäure wird abdestillirt, und man erhält, nachdem der Kolbeninhalt in eine Glasschale gespült und am Wasserbade eingeengt wurde, ein Zinndoppelsalz in Form deutlicher regelmässiger Nadeln. Das Zinndoppelsalz wurde abgesaugt, in heissem Wasser aufgenommen und in der Wärme mittelst Schwefelwasserstoffgas entzinnt. Da beim Eindampfen des Filtrates vom Schwefelzinn in offenen Gefässen Bräunung der Flüssigkeit eintritt, wurde das Filtrat vom Schwefelzinn aus kleinem Kolben im Kohlensäurestrom abdestillirt, wodurch die Zersetzung des Productes etwas hintangehalten wurde.

Die stark eingeengte, braune Flüssigkeit wurde über Schwefelsäure gestellt, worauf allmälig ein in Nadeln krystallisirender, zwischen amorphen Producten eingebetteter, brauner Körper ausfiel. Beim Wiederauflösen in wenig Wasser scheidet sich der grösste Theil der Verunreinigung ab. Das Filtrat wird in der Kälte mit Thierkohle entfärbt, dann mit etwas Salzsäure und Alkohol am Wasserbade bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nun wird wieder abgesaugt, in wenig Wasser aufgenommen u. s. f. Durch diese allerdings mit starkem Verlust verbundene, fünf bis sechs Mal wiederholte Reinigung, erhielt ich ein fast ganz rein weisses Product. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz bei 238° C. zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit und zersetzt sich. Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0·1172 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0·1757 *g* CO^2 und 0·0440 *g* H_2O.

II. 0·2776 *g* Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0·3498 *g* AgBr+AgCl und diese im Wasserstoffstrom reducirt, gaben 0·2278 *g* Ag, entsprechend 0·1505 *g* AgCl und 0·1992 *g* AgBr.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_3(OH)C_3H_5BrNH+HCl$
C	40·88%	—	41·06%
H	4·17%	—	3·80%
Br ...	—	30·53%	30·35%
Cl....	—	13·43%	13·48%

Die Bromirung des Thallins, auf die besprochene Weise ausgeführt, hat demnach den grossen Vortheil, vorzügliche Ausbeuten zu geben, und veranlasst zugleich die Bildung des Phenolproductes in ziemlicher Menge, auf welches es mir für unten zu besprechende Versuche ankam.

Die Ausbeute an Tribromoxychinolin lässt sich auf Kosten einer geringeren Bildung des Tribromchinanisols erhöhen, wenn zur Lösung des Thallins die dreifache Menge Salzsäure als zur Lösung eben nöthig verwendet wird, etwa auf 10 *g* Thallin, 40 cm^3 starker Chlorwasserstoffsäure, und wenn man das Reactionsgemenge nach dem Eintragen von Brom nicht abkühlen lässt, sondern sobald die Haupteinwirkung vorüber, sofort am bereits angeheitzten Wasserbade erwärmt. So erhielt ich aus 10 *g* Thallin 10 *g* Phenol und 8 *g* Tribromchinanisol.

Die Analyse hatte festgestellt, dass durch die Bromirung drei Bromatome eingetreten waren. Obzwar von vorneherein sehr wahrscheinlich erschien, dass der Bromeintritt mit der Wasserstoffabspaltung zusammenhänge, also die drei Bromatome an den Pyridinring treten, war die Möglichkeit, dass zum Mindesten theilweise auch im Benzolrest Substitution erfolge, nicht zu vernachlässigen.

Zur Entscheidung erschien der einfachste Weg in der Oxydation des Bromchinanisols und des Tribromoxychinolins, die auch Aufschluss gebracht hat. War die Bromirung im Benzol vor sich gegangen, liess sich analog den bei im Benzolkerne substituirten Nitroderivaten [1] des Chinolins gemachten Erfahrungen erwarten, dass eine Pyridincarbonsäure gebildet würde; war der Pyridinkern bromirt, musste die Bildung einer gebromten Pyridincarbonsäure zu erwarten sein.

Bei der zunächst mit Chromsäure im geschlossenen Rohre versuchten Oxydation des Tribromchinanisols erfolgte keine merkliche Einwirkung, und erhielt ich fast die ganze Menge angewandter Substanz unverändert wieder zurück.

Ein zufriedenstellendes Resultat ergab sich jedoch bei der Oxydation mit concentrirter Salpetersäure.

---

[1] Claus und Krämer, B. B. XVIII, 1243.

1. Durch Zinn und Salzsäure wird die Chininsäure in die Tetrahydrochininsäure übergeführt, die wahrscheinlich alle vier addirten Wasserstoffe am Pyridinring angelagert hat.

2. Durch Bromirung entsteht aus der Tetrahydrochininsäure das Tribromchinanisol, welches mit concentrirter Salzsäure das Tribromoxychinolin liefert.

Das Tribromchinanisol und das Tribromoxychinolin entstehen nebeneinander bei der Bromirung von Thalin in salzsaurer Lösung.

4. Das Tribromchinanisol und das Tribromoxychinolin enthalten ein Bromatom im Pyridinring, u. zw. in der γ-Stellung, zwei Bromatome im Benzolring, da durch Oxydation des Tribromchinanisols mit concentrirter Salpetersäure eine Monobrompyridincarbonsäure, die Bromnicotinsäure, durch Oxydation des Tribromoxychinolins mit Kaliumpermanganat eine Monobrompyridindicarbonsäure, die Bromchinolinsäure entsteht.

5. Durch Schmelzen mit Ätzkali entstehen aus der Bromnicotinsäure zwei Producte, die kein Brom enthalten. Der eine Körper ist eine Säure, der andere, dem Schmelzpunkte und Eigenschaften nach zu schliessen, das γ-Oxypyridin; die Bromnicotinsäure und die Bromchinolinsäure enthalten demnach das Brom in der γ-Stellung.

6. Durch Reduction des Tribromoxychinolins mittelst Zinn und Salzsäure resultirt das Chlorhydrat eines Tetrahydromonobromoxychinolins.

Zum Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, Herrn Prof. Zd. H. Skraup, auf dessen Veranlassung vorliegende Untersuchung durchgeführt wurde, für die mir gewährte Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszudrücken.

Notiz über das Phloroglucin

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

Vor einigen Wochen[1] habe ich die Angabe gemacht, dass beim Benzoyliren des Phloroglucins mit Benzoychlorid und Natronlauge zwei Körper entstehen, deren völlige Trennung sehr schwierig ist und die in nicht ganz reinem Zustand bei der Analyse dieselben Zahlen, nämlich die von Dibenzoylverbindungen geliefert haben.

Es ist nun gelungen, die erwähnten Substanzen durch recht mühsames Umkrystallisiren aus Benzol vollständig rein zu erhalten. Analyse und Eigenschaften der Körper haben gezeigt, dass sie nichts anderes sind als vollständig benzoylirtes Phloroglucin, beziehlich Diresorcin. Beide werden in annähernd gleichen Mengen isolirt, welcher Umstand in Verbindung mit den früheren Analysenergebnissen von offenbar unreiner Substanz erklärlich macht, warum ihre Natur nicht gleich erkannt wurde.

Das Diresorcintetrabenzoat krystallisirt in Prismen, die häufig rosettenförmig angeordnet sind, es ist in heissem Benzol leicht, schwierig in kaltem löslich, fällt aber beim Erkalten sehr langsam aus. Beim partiellen Benzoyliren des käuflichen Phloroglucins findet es sich fast ausschliesslich in den erstausfallenden Esterantheilen.

Da seine procentische Zusammensetzung nahezu gleich ist mit der eines vierfach benzoylirten Phloroglucins, wurde es mit

[1] Monatshefte für Chemie IX. Juniheft.

alkoholischer Kalilauge verseift, wobei Diresorcin entstand, und ausserdem noch reines Diresorcin, das ich dem Entgegenkommen des Herrn R. Benedikt in Wien verdanke, benzoylirt, wobei ein Ester von den gleichen Eigenschaften entstand, ob die Esterung mit Benzoylchlorid allein oder auch mit Natronlauge erfolgte. Der Schmelzpunkt lag in allen Fällen bei 199°.

0·1029 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·2844 *g* CO_2 und 0·0416 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_6(C_7H_5O_2)_4$
C	75·37	75·70
H	4·39	4·10

Das Phloroglucintribenzoat krystallisirt in Tafeln oder Blättern und schmilzt bei 173—174°. Es ist in Benzol etwa in denselben Verhältnissen löslich, wie der Diresorcinester, und wie dieser in Alkohol sehr schwer, in Wasser nicht, in kaltem Eisessig mässig, in heissem aber leicht löslich. Es entsteht auch beim Kochen von Phloroglucin mit Benzoylchlorid, und ist um so leichter zu reinigen und vom erwähnten Schmelzpunkt zu erhalten, je reiner das verwendete Phloroglucin war.

Bei Anwendung von käuflichem Product muss sehr oft aus Benzol oder besser Eisessig umkrystallisirt werden; Phloroglucin nach Herzig-Zeisel gereinigt, bedingt noch immer vier- bis fünfmaliges Umkrystallisiren, ein Präparat aber, das nach weiter unten erwähnter Art gewonnen wurde, besass schon nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt.

Man kann hierauf eine Probe für die vollständige Reinheit des Phloroglucins, vor allem auf die vollständige Abwesenheit von Diresorcin gründen, die rasch und mit wenig Substanz ausführbar ist. Die Ausführung erfolgt einfach derart, dass je ein Zehntelgramm Phloroglucin in einem Proberohr mit 5 cm^3 Natronlauge von 10 Procent übergossen und dann mit 0·3 cm^3 Benzoylchlorid vermischt werden. Man schüttelt bis der Geruch nach dem Chlorid verschwunden ist, filtrirt ab und löst in wenig heissem Benzol. Die nach einigem Kochen ausgefallenen Krystalle müssen bei Abwesenheit von Diresorcin sofort den richtigen Schmelzpunkt zeigen.

Das Phloroglucinbenzoat wird schon von zwei Procent. alkoholischer Kalilösung leicht verseift, die Lösung enthält dann nahezu die berechnete Menge Benzoesäure, Phloroglucin aber nur in sehr kleinen Mengen. Producte von secundären Reactionen liessen sich weder hier noch bei Verseifungen mit 20 Procent alkoholischer Lauge nachweisen.

Das Präparat der Analyse 1 ist mit Hilfe von Natronlauge, das der Analyse 2 mit Benzoylchlorid allein dargestellt.

0·1293 *g* bei 100° getrocknet gaben 0·3495 *g* CO_2 und 0·0510 *g* H_2O.
0·1365 „ „ „ „ „ 0·3684 „ „ „ 0·0473 „ „

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_3(C_7H_5O_2)_3$
C....	73·71	73·61	73·97
H....	4·37	3·85	4·11

Gelegentlich dieser Versuche habe ich mich überzeugt, dass die völlige Reinigung des käuflichen Phloroglucins nach den bisherigen Vorschriften nicht nur umständlich ist, sondern auch auf unsicherer Grundlage ruht.

Einmal ist die Diresorcindicarbonsäure in Wasser nicht gar so unlöslich, dass eine vollständige Trennung derselben vom Phloroglucin oder von dessen Carbonsäure ganz einfach wäre, dann, was noch mehr ins Gewicht fällt, ist die Schnelligkeit, mit welcher die beiden Phenole carboxylirt werden, eine sehr ungleiche.

Das Phloroglucin wird mit Kaliumcarbonat erwärmt schon bei 60—70° und fast augenblicklich in die Carbonsäure verwandelt das Diresorcin unter denselben Umständen gar nicht, und auch beim Kochen langsam, so dass nach einstündigem Kochen etwa die Hälfte, nach zweistündigem fast ein Drittel noch unverändert ist.

Wenn man daher nach Herzig-Zeisel[1] verfährt, wird beim Ausschütteln mit Äther dieser neben Phloroglucin und etwas Diresorcincarbonsäure noch Diresorcin aufnehmen, und letzteres in um so grösseren Mengen, in je kleinerem Maasstabe man arbeitet, je rascher daher das „Aufkochen" eintritt. Diesem Fehler

[1] Monatshefte für Chemie. IX. 1882.

kann man allerdings dadurch begegnen, dass, wie Will[1] es ursprünglich schon empfohlen hat, auch schon die nicht angesäuerte Lösung mit Äther erschöpft wird. Als dies bei einer Reinigung nach Herzig-Zeisel einmal geschehen, nahm der Äther fast 10 Procent vom Rohmateriale unverändertes Diresorcin auf.

Man kann diese Fehlerquellen umgehen, und ohne die Ausbeute besonders zu schmälern, das lästige Ausschütteln mit Äther ganz vermeiden, wenn man folgendermassen vorgeht:

Ein Theil feingepulvertes Phloroglucin des Handels wird in einem Theile Wasser kochend gelöst, kleine Mengen ungelösten Diresorcins dabei weiter nicht beachtet. Die Flüssigkeit wird rasch auf 60—70° abgekühlt, in ein auf dieselbe Temperatur gebrachtes Bad getaucht und in dieselbe zwei Theile feingepulvertes Kaliumhydrocarbonat eingetragen, die Hälfte etwa, der anfänglichen Gasentwickelung wegen in Antheilen, die andere Hälfte auf einmal. Man belässt im Wasserbade, bis der Kolbeninhalt fest breiig geworden ist und an Consistenz nicht mehr zunimmt, vermischt mit 6—8 Theilen warmen Alkohol, schüttelt tüchtig durch und lässt dann völlig erkalten, wobei es zweckmässig ist, den Kolben mit Leuchtgas zu füllen. Bis daher dauern die Operationen bei nicht zu grossen Mengen wenige Minuten.

Das in Alkohol Unlöslcihe besteht aus einem Gemisch von Kaliumcarbonat und dem Kalisalz der Phloroglucincarbonsäure, das sowohl in Kaliumcarbonatlösung, als in Alkohol sehr schwer löslich, während das Diresorcin, das völlig unverändert blieb, im Alkohol aufgelöst ist. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol, zum Schlusse mit Alkoholäther gut nach, lässt den Filterrückstand einige Zeit an der Luft liegen und verreibt ihn sorgfältig mit einem abgekühlten Gemisch von zwei Theilen concentrirter Salzsäure und zwei Theilen Wasser bis die Kohlensäureentwicklung beendet und das ursprünglishe Salz in einen dicken Brei der Phloroglucincarbonsäure verwandelt ist. Diese wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen, noch feucht mit dem $1^{1}/_{2}$fachen Gewicht Wasser in einer geräumigen Schale, die mit einem Uhrglase bedeckt ist, gekocht, bis alles in Lösung gegangen

[1] Deutsch. chem. Ges. Ber. 17, 2106.

und die Kohlensäureentwickelung beendigt ist und dann zur Krystallisation hingestellt. Das nach dem Erkalten ausfallende reine Phloroglucin ist fast völlig weiss, und beträgt 50 bis 60 Procent vom Ausgangsmaterial, weitere Mengen gibt die Mutterlauge beim Eindampfen, andere Antheile lassen sich aus dem wässerigem Filtrate von der Carbonsäure gewinnen.

Da die beschriebenen Methode nur kurze Zeit und einfache Operationen erfordert, kann man im Verlauf von zwei Stunden ohne Schwierigkeit wieder auskrystallisirtes Phloroglucin beschaffen. Sie empfiehlt sich besonders dann, wenn kleinere Mengen von Phloroglucin zu verarbeiten sind, sie wird aber auch beim Arbeiten im Grossen mit Vortheil anzuwenden sein, da kleine Verluste schon durch den Wegfall des Arbeitens mit Äther aufgewogen werden.

Über das Kynurin

von

Zd. H. Skraup.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

Vor einem Jahre habe ich in einer Mittheilung über das Cinchonin[1] den Nachweis erbracht, dass unter den Oxydationsproducten dieses Alkaloides unter anderem auch das Kynurin vorkommt, jenes Oxychinolin, das von O. Schmiedeberg und O. Schultzen durch Erhitzen der im Hundeharn vorkommenden Kynurensäure dargestellt und später besonders von M. Kretschy untersucht worden ist. An derselben Stelle findet sich auch die Angabe, dass die Entstehung von Kynurin aus dem Cinchonin für dessen Constitution desshalb nicht von Bedeutung ist, weil jenes durch Oxydation der Cinchoninsäure entstehe. Eine Beschreibung der betreffenden Versuche ist bis heute unterblieben, weil an sie anknüpfend eine Feststellung der bis heute nicht genau bekannten Constitution des Kynurins versucht worden ist und eine gemeinschaftliche Veröffentlichung beabsichtigt war. Die letztberührte Untersuchung hat den gewünschten Erfolg bisher nicht gehabt, eine Fortsetzung derselben ist mir in der nächsten Zeit nicht möglich, wesshalb ich die bisher gemachten Beobachtungen nicht länger zurückhalten möchte. Es sei noch vorangeschickt, dass das Kynurin auch unter den Oxydationsproducten des Cinchonidins in relativ reichlicher Menge[2] nachzuweisen war, während

[1] Monatshefte für Chemie IX, 783.

[2] Der „Cinchonidinsyrup" wurde mit Ätzbaryt gesättigt und dann einer fractionellen Fällung mit Alkohol und Äther unterworfen. Die in Äther am leichtesten löslichen Fractionen gaben mit Platinchlorid einen

es als Spaltungsproduct des Chinins nicht auftritt. Auch eine dem Kynurin analoge Verbindung, welche ein Methoxykynurin hätte sein können, liess sich unter den Oxydationsproducten des Chinins nicht auffinden.

Die Oxydation der Cinchoninsäure zu Kynurin erfolgt ziemlich schwierig. Immerhin dürften besonders nicht zu grosse Quantitäten von Kynurin aus Cinchoninsäure bequemer zu beschaffen sein als aus Hundeharn, da das hier beschriebene Verfahren etwa 10 Procent Kynurin vom Gewicht der Cinchoninsäure liefert.

50 *g* wasserfreie Cinchoninsäure, 20 *g* CrO_3 und 30 *g* concentrirte Schwefelsäure in etwa 200 cm^3 Wasser gelöst, dampft man am Wasserbade bis zur Dunkelbraunfärbung ein und erwärmt unter Ersatz der verdunstenden Flüssigkeit, bis die Farbe rein grün ist. Bis dahin verstreichen etwa 20 Stunden. Während dem Eindampfen entweicht Kohlensäure, die aber nicht in Bläschen sichtbar wird, doch mit Hülfe vorgelegten Barytwassers beim

---

reichlichen Niederschlag in Form kleiner Prismen, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurden.

Dieses Platinsalz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2954 *g* verloren bei 100° 0·0144 *g* H_2O und lieferten 0·3215 *g* CO_2, 0·0666 *g* H_2O und 0·0786 *g* Pt.

	Berechnet für $(C_9H_7NO)_2PtCl_6H_2$	Gefunden
C	30·85	31·20
H	2·28	2·64
Pt	27·85	27·97
$2H_2O$	4·89	4·87.

Aus dem Platinsalz liess sich das basische Chlorhydrat des Kynurins darstellen, das nach dem Trocknen bei 100° sich bei 186—87 verflüssigte und aus diesem das Kynurin mit all' seinen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, abscheiden.

0·2327 *g* des Chlorhydrates verloren bei 100° 0·0239 *g* H_2O.

	Berechnet für $(C_9H_7NO)_2HCl+2H_2O$	Gefunden
H_2O	9·93	10·27.

Einengen in einem geschlossenen Gefäss reichlich nachzuweisen ist.

Die grüne Lösung scheidet nach dem Vermischen mit viel Wasser und vollständigem Erkalten unveränderte Cinchoninsäure ab, eine zweite Krystallisation liefert die Mutterlauge nach entsprechender Concentration.

Hierauf trägt man die grüne Lösung in überschüssige kalte Kalilauge ein und scheidet die organischen Kalisalze vom Chromhydroxyd und von den anorganischen Kaliumverbindungen in bekannter Weise ab.

Die vom letzten Rest des Kaliumsulfats durch Alkohol befreite wässerige Lösung der organischen Verbindungen wird vorsichtig mit Kupfersulfat versetzt, so lange die Fällung des cinchoninsauren Kupfers sich vermehrt, dann filtrirt und mit Salzsäure schwach angesäuert. Nach einigem Stehen bilden sich lange spröde Nadeln des basischen Chlorhydrates vom Kynurin, deren Menge etwa 4 *g* beträgt. Die Mutterlauge enthält noch Cinchoninsäure und Kynurin, von denen erstere nach dem Eindampfen und Entfernung der anorganischen Verbindungen wieder als Kupfersalz, letzteres durch Soda ausgefällt wird.

Das so erhaltene Kynurin besitzt alle die Eigenschaften des Präparats aus Cinchonin oder aus Kynurensäure; es schmilzt bei 201°, sein basisches Chlorhydrat lufttrocken zunächst bei 110 bis 115, nach später eintretendem Wiedererstarren dann nochmals bei 187°, bei welcher Temperatur auch das wasserfreie Salz schmilzt.

0·1403 *g* des basischen Chlorhydrates verloren bis 105° getrocknet 0·1263 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7NO)_2HCl+2H_2O$
H_2O	9·97	9·93

0·2273 *g* des Chloroplatinates verloren bei 110° getrocknet 0·0112 *g* und lieferten verbrannt 0·2466 *g* CO_2, 0·0451 *g* H_2O und 0·0605 *g* Pt.

	Berechnet	Gefunden
C	30·85	31·11
H	2·28	2·31
Pt	27·85	27·95
$2H_2O$	4·89	4·92

Ein Parallelversuch mit Cinchoninsäure aus demselben Vorrathsgefässe, bei welchem die Oxydation unterlassen, sonst aber die beschriebenen Operationen ausgeführt wurden, lieferte nicht die Spur Kynurin, zeigte also, dass dieses thatsächlich durch Oxydation entstehe und nicht etwa der Cinchoninsäure nur beigemischt sei.

Die Bildung des Kynurins lässt sich am einfachsten unter der Annahme erklären, dass primär eine Oxycarbonsäure entsteht, die unter Kohlensäureabspaltung leicht in Kynurin übergeht. In diesem Falle wäre das Kynurin als β-Oxychinolin anzusehen, da dem Carbostyril die α-Stellung zukommt, falls beide Körper als Phenole betrachtet werden.

Um der möglicherweise entstehenden Oxysäure habhaft zu werden, habe ich bei einem anderen Oxydationsversuche die Ausfällung des Chroms mit überschüssiger Kalkmilch in der Kälte bewirkt und dann erst zum Kochen erhitzt, als durch Kohlensäure der Überschuss an Ätzkalk neutralisirt war. Es liessen sich diesmal (aus 50 *g* Cinchoninsäure) nur 1·5 *g* Kynurin abscheiden, alle Versuche aber, eine Oxycarbonsäure des Chinolins zu isoliren, scheiterten. Nachdem fractionirte Krystallisationen und Fällungen mit verschiedenen Salzen resultatlos blieben, habe ich die einzelnen Fractionen der wiedergewonnenen Cinchoninsäure auf hohe Temperaturen erhitzt, in der Hoffnung, die Bildung eines Oxychinolins, also das Vorhandensein einer Oxycarbonsäure nachweisen zu können; auch diese Versuche verliefen ohne das erhoffte Gelingen.

Dieser Misserfolg lässt eine Entscheidung über die Constitution des Kynurins umso weniger zu, als er auch die Deutung zulässt, der Eintritt des Hydroxyls erfolge durch Ersatz des Carboxyls, also in der γ-Stellung.

Den bekannten Eigenschaften des Kynurins sei zugefügt, dass es beim Kochen mit überschüssigem Zinn und Salzsäure, ebenso unter verschiedenen Verhältnissen mit salpetriger Säure behandelt, unverändert bleibt, und mit Ätzkali und Jodäthyl gekocht, neben einem quaternären Jodid zwei in Ätzkali nicht lösliche Körper liefert, von denen der eine bei 295—300°, der andere über der Thermometergrenze siedet. Nach Analyse ihrer Platinsalze haben sie die gleiche Zusammensetzung, und zwar

die des Kynurinäthyläthers. Äthyljodid wirkt übrigens schon auf eine alkoholische Kynurinlösung ein.

Nachstehende Versuche sind in der Absicht ausgeführt worden, die Beziehungen zwischen dem Carbostyril und dem Kynurin festzustellen, die in dem Verhältnis von Laktam zu Laktim stehen könnten, wie der gleiche Schmelzpunkt, die Überführung beider in Oxalylanthranilsäure, ferner die Fähigkeit beider, isomere Äthylverbindungen zu liefern, nicht ganz unmöglich macht.

Hierüber konnte die Überführung des Kynurins in Chlorchinolin Aufschluss geben, das, wenn die berührte Beziehung bestünde, mit dem α-Chlorchinolin identisch sein müsste.

Schon M. Kretschy hat aus Kynurin ein Chlorchinolin darzustellen versucht, es aber sicher nicht im reinen Zustand gewonnen.

Man erhält es ohne Schwierigkeit und in sehr guter Ausbeute, wenn getrocknetes Kynurin mit dem gleichen Gewicht Phosphoroxychlorid und dem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht Phosphorpentachlorid etwa eine Stunde auf 100—110° erhitzt wird. Nach dem Eintragen in Eiswasser scheidet überschüssige Soda ein Öl ab, das mit Wasserdampf leicht übergeht und bei guter Kühlung häufig schon im Kühlrohr erstarrt.

Es riecht nach Chinolin, ist in Wasser auch in der Hitze sehr schwer, in Äther und Alkohol äusserst leicht löslich, krystallisirt aus den letztgenannten Lösungsmitteln aber erst nach Wochen wieder aus, während es aus Wasser bald wieder krystallisirt ausfällt. Es ähnelt im Ansehen dem α-Chlorchinolin zum Verwechseln, wird durch dieses auch in der Krystallisation angeregt, ist aber mit diesem nicht identisch. Der Schmelzpunkt der rohen Verbindung liegt bei 32°, durch fractionelles Destilliren im Wasserdampf, dann durch Überführen in die Salzsäureverbindung, Umkrystallisiren dieser aus Alkoholäther und Zerlegen mit Soda erhöhte er sich auf 34°, dann aber nicht mehr.

0·1147 *g* des über H_2SO_4 getrockneten Chlorchinolins gaben 0·2785 *g* CO_2 und 0·0444 *g* H_2O.

0·2664 *g* gaben 0·2334 *g* AgCl.

	Gefunden		Berechnet für C_9H_6ClN
C	66·21	—	66·05
H	4·30	—	3·67
Cl	—	21·65	21·71

Das α-Chlorchinolin schmilzt bei 38°, also nur 4° höher als die isomere Verbindung aus Kynurin; dass letzteres nicht etwa blos verunreinigtes α-Chlorchinolin, sondern eine besondere Verbindung ist, zeigte das Verhalten gegen Wasser beim Erhitzen auf 120°.

Anfänglich zeigte sich keinerlei Veränderung und bei einem Parallelversuch mit α-Chlorchinolin beobachtete ich mit Verwunderung dasselbe, trotzdem Friedländer unter denselben Umständen aus α-Chlorchinolin Carbostyril erhalten hatte.

Da nach beiden Versuchen die Einschmelzröhren stark angegriffen waren und es nicht unwahrscheinlich schien, dass das gebildete Alkali die Umsetzung verhindert habe, wurde bei zwei Versuchen dem Wasser so viel Salzsäure zugefügt als zur Neutralisation der freiwerdenden anorganischen Basen nothwendig schien. In der That gelang jetzt die Überführung des α-Chlorchinolins in Carbostyril ganz nach Friedländer's Angaben, und als das Chlorchinolin aus Kynurin in derselben Weise mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt wurde, ging es, wenn auch weit schwieriger, in Kynurin über.

Damit ist die Verschiedenheit beider Chlorchinoline ausser Zweifel, Kynurin und Carbostyril können in der Beziehung von Laktam und Laktim nicht stehen. Das α-Chlorchinolin unterscheidet sich von seinem Isomeren auch noch dadurch, dass es in verdünnter Salzsäure schwer, letzteres dagegen leicht löslich ist. In dem 60fachen Volum verdünnter Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid vermischt, scheidet ersteres ein körnig krystallinisches, letzteres ein feinnadeliges Platinsalz ab. Das letztgenannte Chloroplatinat lieferte bei der Analyse Zahlen, die der Formel $(C_9H_6ClN)_2H_2Cl_6Pt + 2H_2O$ entsprechen.

Ob das Kynurin das β- oder das γ-Oxychinolin ist, kann nicht festgestellt werden. Eine grosse Zahl anderer Versuche, von denen ich eine Entscheidung erhoffte, blieben ganz ohne Resultat.

Über das Codeïnmethyljodid

von

Zd. H. Skraup und D. Wiegmann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

Beim Erhitzen von Morphin mit alkoholischer Kalilauge haben wir[1] als einziges flüchtiges Product Äthylmethylamin erhalten, welche Beobachtung mit Angaben, die L. Knorr[2] zu Anfang dieses Jahres gleichzeitig mit uns gemacht hat, nicht in Übereinstimmung zu bringen war. Wir haben desshalb weitere Versuche angestellt, deren Resultat mit dem unserer früheren Untersuchung vollständig übereinstimmt, die aber nur in aller Kürze beschrieben werden sollen, da Knorr inzwischen eine zweite Mittheilung[3] veröffentlicht hat, die, im Widerspruch mit seiner ersten, in Einklang mit unseren Wahrnehmungen kommt.

War unsere Annahme, dass im Morphin der Stickstoff gleichzeitig eine Methyl- und eine Äthylgruppe bindet, richtig, dann war zu erwarten, dass das Codeïnmethyljodid, welches beim Erhitzen mit Alkalien in Methylmorphimetin übergeht, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung Äthyldimethylamin liefert und nicht Dimethylamin, das Knorr als einziges flüchtiges Spaltungsproduct des Methylmorphimetins erhalten haben wollte.

Diess ist nun thatsächlich eingetroffen, man erhält wieder über 50 Procent des Ausgangsmateriales in Form von flüchtigen Basen, die ausser einer kleinen Menge von Trimethylamin bloss Äthyl-

---

[1] Monatshefte für Chemie X.

[2] Ber. Ber. 22, 181.

[3] Ebend. 1113.

dimethylamin enthalten. Durch fractionelles Krystallisiren der Platinsalze ist die Trennung beider Basen leicht ausführbar, und erhält man das Chloroplatinat der letztgenannten hiebei in dicken Oktaëdern, die in Wasser sehr leicht, schwierig in Alkohol löslich sind, und bei 193° schmelzen.

Durch eine Reihe von widersprechenden Angaben und eigenen Beobachtungen über das Verhalten des Morphins wurden wir veranlasst, die einheitliche Natur desselben zu prüfen. Es sei kurz erwähnt, dass beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in der verschiedensten Weise erhaltene Fractionen von Morphin und von Codeïnmethyljodid keine nennenswerthen Unterschiede zeigten und wir auch sonst keine Beobachtungen gemacht haben, die der Auffassung des Morphins als chemisches Individuum entgegenstünden.

Hieran sei noch eine Bemerkung geknüpft: Die zweite Mittheilung von Knorr ist, soweit sie die Verknüpfung des Morphinstickstoffs betrifft, nicht eine Bestätigung seiner, sondern unserer früheren Untersuchung; denn die Thatsache, dass der Morphinstickstoff neben einer Methylgruppe noch eine Äthylgruppe bindet, war durch unsere Mittheilung bereits bewiesen. Wir waren darum überrascht, dass Herr Knorr den von uns erbrachten Nachweis in keiner anderen Weise erwähnt, als mit der einzigen Bemerkung,[1] „dass auch von anderer Seite über Morphin gearbeitet wird."

---

[1] S. 1116.

Über das Methysticin

von

Dr. C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

In der Wurzel von Macropiper Methysticum, einer in Polynesien einheimischen Piperacee, welche von den Eingeborenen Kawa-Kawa oder auch Ava-Ava genannt, und zur Herstellung eines berauschenden Getränkes verwendet wird, fand Cuzent zu Anfang der 60er Jahre einen krystallisirten indifferenten Körper, welchem er den Namen Kawain[1] beilegte. Fast gleichzeitig mit Cuzent untersuchte Gobley in Gemeinschaft mit O. Rorke die Kawawurzel und stellte aus dieser nach derselben Methode wie Cuzent einen Körper dar, welcher in seinen Eigenschaften mit dem Kawain übereinstimmte, den er aber Methysticin[2] nannte.

Später befassten sich noch mit der Kawawurzel Nölting und Kopp[3] und schliesslich Levin,[4] welch letzterer jedoch dieselbe nur in pharmacologischer Beziehung studirte.

Cuzent beschreibt das Methysticin als weisse, aus seidenglänzenden zarten Kryställchen bestehende Substanz, welche in kaltem Alkohol nur schwer, leicht dagegen in heissem Alkohol löslich ist, und zwischen 120—130° schmilzt.

Nach Gobley liegt der Schmelzpunkt des Methysticins bei 130° und nach Nölting und Kopp bei 134—135° C.

---

1 Comptes rend., 1861, pag. 205.

2 Journal de Pharmacie et Chimie, 1860, pag. 598.

3 Moniteur scientifique, 1874, pag. 920.

4 Über Piper Methysticum v. D. L. Levin, Berlin, 1886, Verb. August Hirschwald.

Keiner der eben erwähnten Autoren legt dem Methysticin eine bestimmte Formel bei und ihre Angaben über die Zusammensetzung desselben differiren erheblich unter einander, wie dies aus den folgenden Zahlen ersichtlich ist.

In 100 Theilen Methysticin findet nämlich:

	Cuzent Mittel aus 20 Analysen	Gobley 1 Analyse	Nölting und Kopp 1 Analyse
C......	65·847	62·03	66·35
H	5·643	6·1	5·21
O......	28·51	30·75	28·44
N......	—	1·12?	—

Von Versuchen, die geeignet wären, die Constitution des Methysticins aufzuklären, findet sich in der Literatur — eine einzige Angabe Nölting's und Kopp's[1] ausgenommen, welche behaupten, bei der Oxydation des Methysticins mit Salpetersäure Benzoesäure erhalten zu haben, die aber, wie ich weiter unten zeigen werde, ganz falsch ist — nichts angeführt.

Aus diesem kurzen historischen Überblick ersieht man nun deutlich, dass zur Zeit, als ich meine Untersuchungen über das Methysticin begann, weder die Formel desselben festgestellt, noch irgend etwas über seine Constitution bekannt war.

Darstellung und Eigenschaften des Methysticins.

Das Methysticin, welches ich zu der vorliegenden Arbeit verwendete, habe ich selbst aus der Kawawurzel nach den Angaben Cuzent's[2] und Gobley's dargestellt.

Zu diesem Behufe wurde die gemahlene Wurzel mit siedendem 80°igen Alkohol extrahirt, der alkoholische Auszug durch Abdestilliren eines Theiles des Alkohols concentrirt und dann mehrere Tage an einem kühlen Orte stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle trennte ich dann von der darüberstehen-

[1] S. loco citat.

[2] S. loco citat.

den Mutterlauge, aus welcher sich durch weitere Concentration noch eine geringe Menge von Krystallen gewinnen liess und reinigte dieselben durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 70°igem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle.

Das so gewonnene Methysticin stellt blendend weisse, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose prismatische Nadeln dar, die bei 137° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, heisses Wasser, Petroleumäther und Äther nehmen nur wenig davon auf. Etwas leichter ist es in kaltem Alkohol, Chloroform und Benzol, am leichtesten in siedendem Alkohol löslich.

Es ist nicht flüchtig und zersetzt sich beim Erhitzen unter Anstossung gelblicher aromatisch riechender Dämpfe.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen färbt es dieselbe purpurviolett.

Das Methysticin ist stickstofffrei, seine Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0·1629 *g* Substanz lieferten 0·3902 CO_2 und 0·0768 Wasser.
II. 0·152 *g* Substanz lieferten 0·3643 CO_2 und 0·0704 Wasser.
III. 0·1482 *g* Substanz lieferten 0·3567 CO_2 und 0·0706 Wasser.
IV. 0·1287 *g* Substanz lieferten 0·3065 CO_2 und 0·058 Wasser.

Daraus in 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{15}H_{14}O_5$
	I.	II.	III.	IV.	
C....	65·33	65·37	65·66	65·35	65·69
H....	5·2	5·15	5·2	5·0	5·1

Dass dem Methysticin thatsächlich die Formel $C_{15}H_{14}O_5$ zukommt, bestätigen auch die weiteren Ergebnisse meiner Untersuchung.

[1] In meiner „Notiz über das Methysticin“ (s. Sitzgb. der kais. Akad. der Wiss. 19. Juli 1888) habe ich den Schmelzpunkt des Methysticins mit 131° angegeben. Dieses damalige Präparat war noch durch eine geringe Menge des in der Kawawurzel reichlich vorkommenden Harzes verunreinigt. Diese Verunreinigung, welche aber die Analysenresultate nicht mehr alterirt, wie aus dem Vergleich der damals gefundenen Zahlen C.65·33 H.5·03 und C.65·47 H.5·15 mit den hier angeführten ersichtlich ist, lässt sich nur durch Umkrystallisiren des Methysticins aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle entfernen.

Einwirkung von Alkalien auf das Methysticin.

In einer früheren Mittheilung (siehe Monatshefte für Chemie Juli 1888) habe ich bereits gezeigt, dass das Methysticin beim Verschmelzen mit Kali Protocatechusäure liefert und demnach ein Derivat des Brenzcatechins ist.

Nölting und Kopp geben an, dass das Methysticin sich in Kali oder Natronlauge beim Erwärmen auflöse und beim Erkalten der Lösung aus derselben wieder unverändert herauskrystallisire und empfehlen sogar diese Eigenschaft des Methysticins zur Reindarstellung desselben zu verwerthen. Diese Angabe ist jedoch ganz unrichtig.

Das Methysticin, welches in der Kälte weder in Kali noch in Natronlauge löslich ist, löst sich zwar beim Kochen mit letzteren auf und aus der erkalteten Lösung scheiden sich auch in der That Krystalle aus, die aber nicht mehr Methysticin sind, sondern das Kali- respective Natronsalz einer neuen Säure $C_{14}H_{12}O_5$, welche ich Methysticinsäure nenne. Diese Krystalle sind nämlich, nachdem man sie von der darüberstehenden alkalischen Flüssigkeit getrennt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen hat, im Gegensatze zum Methysticin schon in Wasser leicht löslich, und können aus dieser Lösung durch Zusatz von concentrirter Kalilauge wieder ausgesalzen werden. Säuert man diese Lösung an, so scheidet sich die oben erwähnte Methysticinsäure in gelblichen Flocken aus.

Zur Gewinnung dieser Säure aus dem Methysticin verfährt man am besten auf folgende Weise.

Zehn Gramm Methysticin werden mit 300 *cm*³ 6⁰/₀tiger Kalilauge 20 Minuten lang am Rückflusskühler erhitzt und die alkalische Lösung nach dem Erkalten mit Essigsäure angesäuert. Der sich ausscheidende Körper wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und zweimal aus siedendem 90⁰/₀igem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Ich erhielt nach diesem Verfahren aus 10 *g* Methysticin 5 *g* Methysticinsäure.

Die Methysticinsäure stellt zarte gelblich gefärbte seidenglänzende prismatische Nadeln dar, welche der Piperinsäure sehr ähnlich sehen, sie ist in heissem Alkohol weit schwerer löslich als das Methysticin, leicht dagegen in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Chloroform, Äther, Benzol und heisses Wasser nehmen

nur wenig von derselben auf. Sie schmilzt bei 180° unter Gasentwickelung. Das entweichende Gas ist CO_2. Die alkoholische Lösung der Methysticinsäure wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Die Analyse ergab:

I. 0·2501*g* Substanz lieferten 0·5893*g* CO_2 und 0·1093 Wasser.

II. 0·1393*g* Substanz lieferten 0·3298*g* CO_2 und 0·0602 Wasser.

III. 0·1646*g* Substanz lieferten 0·3878*g* CO_2 und 0·0697 Wasser.

In 100 Theilen gefunden:

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_5$
C	64·26	64·48	64·25	64·61
H	4·85	4·77	4·7	4·61

Kocht man bei der Darstellung der Methysticinsäure die alkalische Flüssigkeit länger als ich dies oben angegeben habe, dann trübt sich dieselbe, indem die zuerst entstandene Methysticinsäure durch die Einwirkung des Alkalis eine tiefgehende Zersetzung erleidet. Unter den hiebei entstehenden Spaltungsproducten, mit deren Studium ich gegenwärtig noch beschäftigt bin und über die ich später berichten werde, findet sich auch Piperonal.

Beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkt 180° entwickelt die Methysticinsäure, wie schon erwähnt, CO_2. Ich habe versucht das entweichende Kohlendioxyd quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde die Methysticinsäure in einem Kölbchen, welches mit einem Chlorcalcium und einem Natronkalkrohr verbunden war, im trockenen und kohlensäurefreien Luftstrome bis zum Schmelzen erhitzt.

1·0938*g* Substanz lieferten auf diese Weise behandelt 0·1653*g* CO_2, während die Theorie für ein Molecül CO_2 auf ein Molecül $C_{14}H_{12}O_5$ 0·1851 *g* CO_2 verlangt.

stande gelang es mir durch Behandlu

Quantität eines krystallinischen Körpers zu gewinnen, der bei 93° schmolz und zweifellos mit dem weiter unten zu besprechenden Methysticol identisch ist.

Vergleicht man nun die Formel der Methysticinsäure mit der des Methysticins

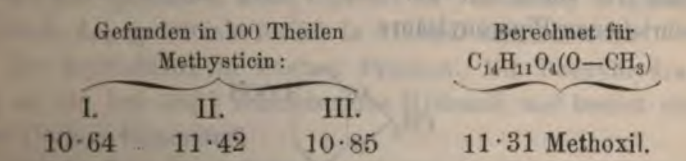
$$C_{14}H_{12}O_5 \qquad\qquad C_{15}H_{14}O_5$$

Methysticinsäure   Methysticin

dann sieht man sofort, dass sich die erstere vom letzteren um ein Minus von CH_2 unterscheidet. Zieht man ferner in Betracht, dass dem Methysticin absolut keine sauren Eigenschaften zukommen, während die Methysticinsäure in ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht löslich ist, so erscheint der Schluss gerechtfertigt, dass das erstere der Methyläther der letzteren ist und dass Methysticin, durch Einwirkung von ätzenden Alkalien, in Methysticinsäure und Methylalkohol zerlegt wird.

Drei nach der Zeisel'schen Methode mit dem Methysticin ausgeführte Methoxylbestimmungen bestätigen auch in der That diese Annahme.

I. 0·2498 *g* Methysticin lieferten 0·201 *g* AgJ.
II. 0·1861 *g* Methysticin lieferten 0·1612 *g* AgJ.
III. 0·2935 *g* Methysticin lieferten 0·2407 *g* AgJ.



Gefunden in 100 Theilen Methysticin:			Berechnet für $C_{14}H_{11}O_4(O-CH_3)$
I.	II.	III.	
10·64	11·42	10·85	11·31 Methoxil.

Oxydation der Methysticinsäure mit Kaliumpermangat.

Vier Gramm Methysticinsäure wurden in 200 cm^3 3%iger Kalilauge gelöst. Die Lösung auf 50° erwärmt und hierauf allmälig 200 cm^3 einer 3%igen Kaliumpermanganat-Lösung hinzugefügt. Die Oxydation geht rasch von statten und es tritt gleich ...partige Geruch des Piperonals auf. Nachdem ...gesetzt hatte, filtrirte ich denselben ab, wusch ... Wasser aus und unterwarf das Filtrat

der Destillation; einerseits um dasselbe zu concentriren, anderseits um es von dem, bei der Oxydation entstehenden Piperonal zu befreien. In den ersten Theilen des Destillates schied sich eine geringe Menge von Krystallen aus, die bei 37° schmolzen, den Geruch des Piperonals besassen und höchst wahrscheinlich mit demselben identisch waren.

Der Destillationsrückstand, welcher 60 cm^3 betrug, wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und der ausgeschiedene pulverige Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, er löste sich in kohlensauren Alkalien und liess sich sublimiren.

Die unsublimirte Substanz schmolz bei 222°, nach der Sublimation stieg der Schmelzpunkt auf 227°.

Die Analyse dieses Körpers ergab:

0·1898 *g* Substanz lieferten 0·4025 *g* Kohlendioxyd und 0·065 Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_4$
C	57·83	57·83
H	3·8	3·61

Der durch Oxydation der Methysticinsäure entstandene Körper ist somit mit der von **Fittig** und **Remsen** zuerst beschriebenen Piperonylsäure

$$CH_2\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle C_6H_3 \cdot COOH$$

identisch.

Da die Piperonylsäure ein sehr charakteristisches Kalksalz gibt, welches mit drei Molecülen Wasser krystallisirt, so habe ich einen Theil meiner Säure zur weiteren Identification derselben in das Kalksalz verwandelt und dasselbe analysirt.

0·1569 *g* des Kalksalzes verloren bei 120° getrocknet 0·0193 *g* Wasser und der Rückstand lieferte nach dem Glühen 0·0202 *g* CaO.

In 100 Theilen $(C_8H_5O_4)_2Ca + 3H_2O$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	12·3	12·73

In 100 Theilen $(C_8H_5O_4)_2Ca$

	Gefunden	Berechnet
Ca	10·61	10·81.

Die Ausbeute an Piperonylsäure betrug 0·7*g*.

Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf die Methysticinsäure und das Methysticin.

Bei Gelegenheit der Darstellung der Methysticinsäure hatte ich die Beobachtung gemacht, dass, so oft ich dieselbe aus der noch warmen alkalischen Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure ausfällte, ich auffallend schlechte Ausbeuten erhielt. Nach dem Eindampfen der alkoholischen Mutterlaugen von der Methysticinsäure-Krystallisation hinterblieb dann ein Harz, welches, über Schwefelsäure gestellt, nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei erstarrte, aus dem sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol ein Körper gewinnen liess, der bei 94° schmilzt, in Alkalien unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Äther ist.

Er krystallisirt in flachen Prismen. Mit Phenylhydrazin gibt er ein bei 143° schmelzendes Hydrazid und besitzt somit einen Carbonylsauerstoff.

Die Analyse dieses Körpers, welchen ich Methysticol nenne, ergab:

0·145*g* Substanz lieferten 0·3821 Kohlendioxyd und 0·0753*g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$
C	71·86	72·22
H	5·76	5·55

Das Methysticol $C_{13}H_{12}O_2$ enthält 1 C-Atom und 2 O-Atome weniger im Molecül als die Methysticinsäure $C_{14}H_{12}O_5$ und ist offenbar aus derselben durch Einwirkung der Mineralsäuren unter Abspaltung von Kohlendioxyd entstanden. In der That lässt sich dieser Körper sehr leicht aus der Methysticinsäure schon durch blosses Kochen derselben mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erhalten.

Auch das Methysticin liefert beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren direct Methysticol. Kocht man nämlich das Methysticin mit der 40fachen Gewichtsmenge 4%tiger Salzsäure ¼ Stunde am Rückflusskühler, so verwandelt es sich unter CO_2 Entwickelung in eine ölige Masse, die nach dem Erkalten der Flüssigkeit zu einem gelben Harzkuchen erstarrt, aus dem man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol das Methysticol gewinnen kann. Die Analyse des auf diese Weise erhaltenen Methysticols ergab:

0·203 *g* Substanz lieferten 0·535 CO_2 und 0·1005 Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$
C	71·87	72·22
H	5·49	5·55

Essigsäure-Anhydrid wirkt auf das Methysticin nicht ein. Ich habe letzteres selbst nach mehrstündigem Erhitzen desselben mit einem grossen Überschusse von Essigsäure-Anhydrid auf 160° wieder unverändert zurückgewinnen können.

Das Methysticin enthält somit kein Hydroxyl.

Fasst man die Resultate der vorliegenden Arbeit zusammen, so ergibt sich Folgendes.

Das Methysticin $C_{15}H_{14}O_5$ ist der Methylester der Methysticinsäure $C_{14}H_{12}O_5$.

Diese wieder ist, da sie bei der Oxydation Piperonylsäure liefert ein Derivat des Methylenäthers vom Brenzcatechin, in welchem ein H-Atom des Benzolkernes durch die Seitenkette $C_7H_7O_3$ ersetzt ist, und zwar an derselben Stelle, welche die

Carboxylgruppe in der Piperonylsäure, respective in der Protocatechusäure, einnimmt.

$$CH_2\langle O_2 \rangle C_6H_3 - C_7H_7O_3 \qquad CH_2\langle O_2 \rangle C_6H_3 - COOH$$

Methysticinsäure Piperonylsäure.

Da ferner die Methysticinsäure leicht CO_2 abspaltet und sich dadurch in das Methysticol

$$CH_2\langle O_2 \rangle C_6H_3 - C_6H_7O$$

unwandelt, welches mit Phenylhydrazin ein Hydrazid liefert, so gehören von den drei Sauerstoffatomen der Seitenkette $C_7H_7O_3$ 2O einer Carboxylgruppe an, während das dritte Sauerstoffatom als Carbonylsauerstoff darin enthalten ist.

$$CH_2\langle O_2 \rangle C_6H_3 - C_6H_6{=}O{-}COOH$$

Das chemische Verhalten der Methysticinsäure und des Methysticins zeigt eine auffallende Analogie mit den β-Ketonsäuren und deren Ester, namentlich aber mit der Benzolylessigsäure

$$C_6H_5CO{-}CH_2{-}COOH$$

welche ebenfalls unter Kohlendioxydentwicklung schmilzt und deren Ester beim Erhitzen mit verdünnten Säuren Methylphenylketon liefern.

Nimmt man nun an, dass die Methysticinsäure eine β-Ketonsäure ist, so könnte derselben die folgende Structurformel

$$CH_2\langle O_2 \rangle C_6H_3 - CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_2{-}COOH$$

zukommen, und dieselbe wäre dann eine Piperinylessigsäure.

Diese Annahme wird noch durch die Thatsache unterstützt, dass die Methysticinsäure ebenso wie die Piperinsäure bei der Oxydation leicht Piperonal liefert.

Ob nun die hier angeführte Structurformel für die Seitenkette $C_7H_7O_3$ die richtige ist oder aber derselben ein anderer, jedenfalls sehr ähnlicher Bau zukommt, darüber hoffe ich durch Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe und die gegenwärtig noch nicht zu Ende geführt sind, Aufschluss zu erhalten.

Nölting und Kopp behaupten, wie schon erwähnt, bei der Oxydation des Methysticins Benzoesäure erhalten zu haben, ohne jedoch eine Analyse dieser vermeintlichen Benzoesäure anzuführen.

Nach den oben citirten Thatsachen ist aber nicht leicht zu ersehen wie aus dem Methysticin Benzoesäure entstehen sollte.

Ich habe den Oxydationsversuch in derselben Weise, wie dies Nölting und Kopp [1] angeben, wiederholt, konnte aber unter den Oxydationsproducten — wie ja zu erwarten war — keine Spur von Benzoesäure nachweisen.

[1] Moniteur scientifique, 1874, pag. 921.

Über die Einwirkung von Kalilauge auf Alkylhalogenverbindungen des Papaverins

von

Dr. Guido Goldschmiedt.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juli 1889.)

In einer vor Kurzem unter dem Titel „Zur Kenntniss des Isochinolins" veröffentlichten Arbeit machen die Herren Claus und Edinger[1] Mittheilungen über das Verhalten der Additionsproducte von Isochinolin und Jodmethyl, einerseits gegen Silberoxyd, anderseits gegen Kalilauge.

Die genannten Chemiker haben hiernach, durch Einwirkung der erwähnten Reagentien, zwei von einander verschiedene Basen erhalten. Beide konnten nach eigener Angabe der Verfasser nicht in reinem Zustande erhalten werden und für dieselben sind ausser der Platinbestimmung der betreffenden Platindoppelsalze keine analytischen Belege beigebracht worden.

Claus und Edinger nehmen diesen Anlass wahr, um die von Stransky[2,3] auf meine Veranlassung ausgeführten Versuche

---

[1] Journal f. pract. Chemie. N. F. Bd. 38, S. 491.

[2] Monatshefte f. Chemie. IX. S. 751.

[3] Claus und Edinger leiten ihre Arbeit mit dem Satze ein: „Von den Additionsproducten des Isochinolins sind bis jetzt nur von Hoogewerf und van Dorp das Jodäthylat und Jodmethylat dargestellt und kurz beschrieben worden." Es ist ihnen demnach entgangen, dass ich in einer vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung „Zur Kenntniss des Isochinolins" (Monatshefte f. Chemie IX, S. 675) die Additionsproducte des Isochinolins mit Äthylbromid, Benzylchlorid und Phenacylbromid beschrieben habe. Dieses Übersehen ist um so auffallender, als meine Arbeit in derselben Nummer der „Monatshefte" abgedruckt ist, wie die Untersuchung

mit den Additionsproducten des Papaverins einer Kritik zu unterziehen, welche eine Entgegnung nothwendig macht.

Vor allem möge die Darstellung Claus', die einer Entstellung gleichkommt, zurückgewiesen werden, wonach Stransky lediglich eine Wiederholung der von Claus und Huetlin[1] vorgenommenen Untersuchung geliefert habe. Die citirte Abhandlung enthält nämlich über den in Frage stehenden Gegenstand, strenge genommen, Nichts. Am Schlusse derselben wird in einem nur wenige Zeilen umfassenden Anhange mitgetheilt, dass die Alkylhalogenadditionsproducte des Papaverins bei anhaltendem Kochen mit Kali- oder Natronlauge Halogenwasserstoff abspalten und neue, tertiäre, alkylirte Basen erhalten werden, deren Derivate verschieden sind von den isomeren additionellen Abkömmlingen des Papaverins. Es wird angeführt, dass die Salze dieser Basen nicht im krystallinischen Zustande erhalten werden können, dass Ammoniak die Basen aus denselben abscheidet und dass sie Platindoppelsalze liefern, die Krystallwasser zu enthalten scheinen.

Sonst wird über die Eigenschaften der neuen Basen in der Abhandlung Nichts berichtet; nicht eine einzige analytische Bestimmung wird zur Stütze obiger Beobachtungen mitgetheilt, ja es wird nicht einmal verrathen, an welchen Additionsproducten des Papaverins die geschilderten Verhältnisse beobachtet worden sind.

Demgegenüber hat Stransky drei wohldefinirte und bei der Analyse rein befundene Additionsproducte auf deren Verhalten gegen Kalihydrat geprüft. In allen drei Fällen gelang es, gut

---

Stransky's, deren Inhalt Gegenstand von Claus' und Edinger's Angriff bildet. Nachdem ich das Papaverin als Derivat des Isochinolins erkannt und durch die Herren Stransky und v. Seutter das Verhalten seiner Alkylhalogenderivate gegen Kalihydrat hatte untersuchen lassen, war es selbstverständlich, dass ich auch den Wunsch hatte, das Isochinolin selbst in dieser Richtung zu studiren. Ich glaubte aber, dies nicht ohne Zustimmung der Entdecker des Isochinolins, der Herren Hoogewerf und van Dorp thun zu dürfen. Die genannten Herren haben mir diese Untersuchung mit dankenswerther Bereitwilligkeit überlassen und ich hatte dieselbe bereits begonnen als die Publication von Claus und Edinger erschien.

[1] Ber. d. d. chem. Gesellsch. XVIII. S. 1579.

krystallisirende Basen zu isoliren, von denen eine grössere Anzahl von Salzen beschrieben worden ist, die ausnahmslos gut krystallisirten. Alle beschriebenen Basen, sowie deren Salze wurden ihrer Zusammensetzung nach durch zahlreiche Analysen belegt.

Wenn daher Claus sich des Satzes bedient: „die Angaben Stransky's, der eine Wiederholung der von mir und Huetlin früher vorgenommenen Untersuchungen, aber mit wesentlich anderer Auslegung der Resultate, veröffentlicht", so ist dies eine dem Sachverhalte nicht entsprechende Ausdrucksweise, insoferne Claus und Huetlin eigentlich über diese Frage gar keine „Resultate", sondern nur „Auslegungen" geliefert hatten.

Bekanntlich haben Claus und Huetlin bei allen von ihnen ausgeführten Analysen von Papaverinderivaten Zahlen erhalten, welche übereinstimmend zu einer falschen Formel führten; auch war ich in der Lage[1] den genannten Forschern zahlreiche Unrichtigkeiten bezüglich der Schmelzpunkte, dem Krystallwassergehalte und dergleichen nachzuweisen. Claus[2] gibt nun in der Arbeit „Zur Kenntniss des Isochinolins" selbst zu, dass seine und Huetlin's Versuche mit unreinem Materiale ausgeführt worden sind, und fügt hinzu, dass die Untersuchung mit nach meiner Vorschrift gereinigtem Materiale wiederholt worden sei; „da wir aber dabei", sagt Claus, „abgesehen von kleinen Differenzen im Schmelzpunkt etc., keine wesentlichen Unterschiede unseren früheren Angaben gegenüber gefunden haben, so schien uns ein wiederholtes Zurückkommen auf dieselben unnöthig."

Durch die letzte Publication von Claus und Edinger gelangte ich auch erst zur Kenntniss, dass Huetlin über diesen Gegenstand eine Dissertation[3] veröffentlicht habe. Nur mit

---

[1] Monatshefte für Chemie. VI. S. 692.

[2] l. c.

[3] Beiträge zur Kenntniss des Papaverins, Freiburg 1886.

In dieser Dissertation, in welcher Huetlin meine, Claus's und seine eigenen unrichtigen Angaben corrigirende Arbeit an vielen Stellen citirt, behält derselbe die falsche Papaverinformel $C_{21}H_{21}NO_4$ bei, „weil", wie er sich ausdrückt, „sich diese Zusammensetzung durch alle seine Präparate hindurchzog"; hingegen gibt er nun die Schmelzpunkte richtig an, ohne anzuführen, dass die richtigen Beobachtungen zuerst von mir gemacht worden sind.

grosser Mühe ist es mir gelungen, mich in den Besitz dieser Druckschrift zu setzen, aus welcher ich über die durch Kalilauge, beziehungsweise Silberoxyd aus den Hologenalkyladditionsproducten abscheidbaren Basen Näheres zu erfahren hoffte. Aber auch hier ist das beigebrachte Materiale ein äusserst dürftiges. Huetlin hat bei Einwirkung von Kalilauge auf Papaverin und Äthylbromid keine krystallinischen Basen, sondern nur Producte erhalten, die er selbst als „schmierig, harzig, syrupartig, voll-

---

Dass die Differenzen keine so geringen sind, als Claus glauben machen möchte, will ich an Beispielen darthun:

Claus und Huetlin finden zuerst, dass Papaverinmethyljodid wasserfrei krystallisire und bei 80° schmelze. Diese irrige Angabe wurde von mir dahin richtig gestellt, dass die Substanz 4 Moleküle Krystallwasser enthält, im wasserhältigen Zustande bei 55—60°, wasserfrei bei 195° schmelze. Gleichzeitig sprach ich die Vermuthung aus, dass Claus und Huetlin ihren Schmelzpunkt an einem theilweise verwitterten Präparate bestimmt hätten. Huetlin sagt nun in seiner Dissertation: „Dieser Schmelzpunkt (80°) ist von einer theilweise verwitterten Substanz genommen worden; die reine unverwitterte Substanz krystallisirt mit Krystallwasser schmilzt in demselben bei circa 60° und zeigt nach völliger Entwässerung den wirklichen Schmelzpunkt 195—196°.“ Claus und Edinger geben später 193—195° an. Während Claus und Huetlin zuerst fanden, dass das Papaverinmethyljodid wasserfrei sei, enthält dasselbe nach Huetlin's Dissertation $7^1/_2$ Moleküle, nach Claus und Edinger aber 7 Moleküle Krystallwasser. Ich selbst hatte früher einen um den Gehalt von 4 Molekülen schwankenden Betrag gefunden, welcher $13 \cdot 02\%$ fordert, während $7^1/_2$ Moleküle $21 \cdot 50\%$ verlangen. Neue Bestimmungen, die ich nun wieder ausführte, wobei aber nach Claus auf 130° erhitzt wurde, während ich früher bei 110° getrocknet hatte, ergaben nachstehende Resultate:

1. Eine Probe, etwa $^1/_4$ Stunde, nachdem sie von der Mutterlauge getrennt war, gewogen, lieferte $14 \cdot 67\%$ Wasser.

2. So rasch wie möglich gewogen $18 \cdot 24\%$ Wasser.

3. Nach $^1/_4$stündigem Stehen an der Luft gewogen $15 \cdot 23\%$ Wasser.

4. Nach 48stündigem Stehen an der Luft gewogen $9 \cdot 30\%$ Wasser.

Die Bestimmungen fielen also etwas höher aus, als meine älteren, obwohl sie den von Claus und dessen Schülern angegebenen Betrag in keinem Falle erreichen. Die Substanz verwittert eben sehr rasch, und es besteht daher immer die Gefahr, dieselbe entweder noch feucht zu wägen oder aber, nachdem sie bereits einen Verlust an Krystallwasser erlitten hat. Übrigens halte ich es auch für wahrscheinlich, dass bei der Temperatur von 130° schon eine langsame Zersetzung beginnt, denn die Proben färben sich dunkel.

kommen unkrystallinisch" bezeichnet. Auch gelang es ihm nicht krystallinische Salze aus diesen Producten darzustellen.

„Eine sehr salzsaure Lösung der Schmiere", sagt Huetlin, „wurde mit dem dreifachen Volum Alkohol übergossen, Platinchlorid zugefügt und Monate lang sich selbst überlassen, wonach eine geringfügige Menge des Platindoppelsalzes in kleinen Kryställchen erhalten wurde."

Der Platingehalt dieses Doppelsalzes entspricht nun, nach Huetlin, dem von dem Chloroplatinate der angeblichen neuen tertiären Base geforderten, aber auch dies nur unter der Voraussetzung, dass dem Papaverin jene Formel zukommen würde, welche Hesse und Claus ihm zugeschrieben haben, die ihm aber thatsächlich nicht zukömmt, wie Claus jetzt selbst zugegeben hat.

Tritt man der Sache aber näher, so findet man, dass auch diese ausserordentliche Übereinstimmung mit der falschen Formel eine scheinbare und nur dadurch zu Stande gekommen ist, dass Huetlin den theoretischen Procentgehalt der falschen Formel an Platin mit Zugrundelegung des alten Atomgewichtes des Platins berechnet hat, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist.

In 100 Theilen:

$$\underbrace{C_{21}H_{20}NO_4\,C_2H_5HCl)_2PtCl_4}$$

von Huetlin berechnet	richtig berechnet	von Huetlin im Mittel gefunden
Pt . . . 16·83	16·68	16·81

$$\underbrace{C_{20}H_{21}NO_4\,C_2H_5Cl)_2\,PtCl_4}$$

Berechnet
Pt . . . 17·04

Es kann natürlich nicht meine Aufgabe sein, die an krystallisirten und durch die Analyse charakterisirten Substanzen gemachten Erfahrungen mit solchen zu vergleichen, die an Körpern gewonnen wurden, die als „Schmieren" bezeichnet werden und zu deren Herstellung überdies ein unreines Ausgangsmaterial verwendet worden ist. Wenn ich daher die Ver-

suche Stransky's wiederhole, so geschieht es hauptsächlich, um dessen Angaben zu controlliren.

Das Additionsproduct von Papaverin und Bromaethyl wurde in gleicher Weise, wie es Claus, Huetlin, und auch Stransky thaten, mit der doppelten Menge Ätzkali und der zehnfachen Menge Wasser am aufsteigenden Kühler gekocht, wobei ich alle jene Beobachtungen machen konnte, welche die genannten Forscher anführen. In Einem verhielt sich aber das bei meinem Versuche sich ausscheidende dunkle Öl anders, als es bei Huetlin der Fall gewesen zu sein scheint. Derselbe führt an, dass er dieses Product so lange mit Wasser gewaschen habe, bis keine Spur einer alkalischen Reaction zu beobachten war. Ich fand, dass dieses Öl, mechanisch von der alkalischen Lösung getrennt und mit nicht allzu viel Wasser übergossen, sofort und leicht in Lösung gehe, sich aber wieder ausscheide, wenn die Lösung mit Kalilauge versetzt wird. Aus beiden Lösungen scheiden sich nach längerem Stehen Krystalle der von Stransky beobachteten Base aus, die aber auch durch Schütteln des Öles mit der ersten alkalischen Flüssigkeit, wenn auch nicht immer, erhalten werden konnten. Ausserdem scheiden sich aber aus der alkalischen Lösung des Öles manchmal noch feste, mehr oder weniger dunkelgefärbte Substanzen aus, die in Wasser nicht, in Alkohol hingegen leicht löslich sind, und in diesem Lösungsmittel mit Eisenchlorid eine prachtvolle blaue Färbung geben. Ich habe über die näheren Umstände der Ausscheidung dieser Körper, die, nach der Reaction mit Eisenchlorid zu schliessen, wahrscheinlich vorzugsweise jene gut krystallisirenden Substanzen in unreinem Zustande enthalten, die ich weiter unten besprechen werde, bisher Sicheres nicht ermittelt, und behalte mir neue Studien hierüber vor.

Die krystallisirte Base zeigte die von Stransky beschriebenen Eigenschaften; sie schmilzt im Krystallwasser unter 100° wasserfrei, was bisher nicht angegeben worden ist, bei 175—180°

0·1971 *g* Substanz bei 105° getrocknet, gaben 0·4941 *g* Kohlensäure und 0·1121 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5)_2O$
C	70·29	70·21
H	6·50	6·91

Es ist somit festgestellt, dass bei der in Rede stehenden Reaction wirklich eine krystallisirte Base von jener Zusammensetzung entstehe, wie sie von Stransky ermittelt wurde. Die Eigenschaften dieser Base mit jenen zu vergleichen, welche Claus und dessen Schüler ihrer Base zuschreiben, die sie aber nie in reinem Zustande darstellen konnten, ist selbstverständlich nicht recht durchführbar, doch will ich es, so weit es angeht, immerhin thun.

Meine Base ist in warmem Wasser leicht löslich, in Äther hingegen unlöslich. Die Salze krystallisiren sehr gut, wie bereits Stransky gezeigt und wie ich selbst mich neuerdings überzeugt habe.

Claus und Edinger geben für die Base aus Papaverinmethyljodid an, ohne Weiteres über dieselbe und ihre Eigenschaften mitzutheilen, sie sei in Wasser kaum, in Äther ziemlich leicht löslich und die Salze seien alle nicht krystallisirbar.

Meine Base giebt kein kohlensaures Salz, was auf folgende Weise bewiesen wird: In eine wässerige warme Lösung der Base wurde Kohlensäure eingeleitet, wobei sich Krystalle ausschieden, die abfiltrirt und auf einem Uhrglase mit verdünnter Salzsäure übergossen wurden; es fand keine Spur einer Gasentwicklung statt und es konnte eine solche auch nicht beobachtet werden, als die Salzsäure unter dem Mikroskope den Krystallen zugefügt wurde, welche eben nur wieder auskrystallisirte Base waren.

Auch nach Claus und Edinger bilden die aus den Additionsproducten durch Alkalien abgeschiedenen Basen keine kohlensauren Salze und wird dies als ein Hauptunterschied von jenen hingestellt, die durch Silberoxyd entstehen. Ich habe aus Huetlin's Angaben nicht die Überzeugung gewinnen können, dass darin thatsächlich ein Unterschied begründet sein müsse. Er äussert sich hierüber nämlich wie folgt: „In einem Theile (der mit Silberoxyd gewonnenen Base in wässeriger Lösung) leitete ich, um das kohlensaure Salz darzustellen, Kohlensäure“ . . . . . „aus derselben erhielt ich beim langsamen Verdunsten einzelne, in eine harzige Schmiere eingebettete, kleine, körnige Krystalle, offenbar des kohlensauren Salzes, deren Menge aber so gering war, dass sie für eine quantitative Analyse nicht ausreichte.“

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal finden die wiederholt genannten Chemiker zwischen den Salzen der Basen, die mit Silberoxyd gewonnen wurden, und jenen, die Kalilauge liefert, in dem Verhalten gegen Ammoniak. Erstere, die identisch sind mit den Additionsproducten des Papaverins mit Halogenalkylen, sind gegen Ammoniak unempfindlich, letztere werden „sofort" gefällt.

Ich habe diesen Versuch sehr oft wiederholt und habe gefunden, dass die Alkylhalogenadditionsproducte nicht gefällt werden, während eine Salzlösung der Basen, die mit Kalilauge abgeschieden wurden, mit Ammoniak versetzt, zwar nie „sofort" einen Niederschlag lieferten, aber in concentrirter Lösung thatsächlich, nach längerem Stehen, die freie Base in sehr schön ausgebildeten Krystallen absetzten.

Auch in ihren Platinchloriddoppelsalzen unterscheiden sich nach Claus die beiden Basen, mit Silberoxyd und Kalilauge gewonnen, wesentlich von einander. Die Chlorhydrate der Ersteren, sowie die mit ihnen identischen Additionsproducte mit Chloralkylen, geben krystallisirte, wasserfreie Doppelsalze, welche sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lassen; die durch Kalilauge abgeschiedenen Basen hingegen krystallwasserhältige, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen.

Das aus der Methylbase gewonnene Doppelsalz ist nicht krystallisirt und enthält Ein Molekül Wasser (Claus und Edinger); das obenerwähnte Äthylsalz, welches Huetlin aus seinen Schmieren dargestellt hat, enthielt ebenfalls 1 Molekül Wasser, war aber krystallisirt.

Über diesen Punkt habe ich nachstehendes Beobachtungsmateriale gesammelt.

Das von mir vor mehreren Jahren dargestellte Platindoppelsalz des Papaverinbenzylchlorids wurde damals wasserfrei befunden, dasselbe gilt von demjenigen, welches vor Kurzem v. Seutter aus dem Phenacylchloridadditionsproducte erhalten hat.

Stransky führt bei Beschreibung der Doppelsalze, welche aus den Basen hergestellt worden sind, die durch Zersetzung von Äthyl-Bromid, Methyljodid- und Benzylchlorid-Papaverin mit Kalihydrat entstehen, an, sie seien bei 100° getrocknet worden, ohne mitzutheilen, wie gross der Gewichtsverlust bei dieser Tem-

peratur gewesen sei, hingegen sagt er zum Schlusse seiner Arbeit ausdrücklich, die Doppelsalze wären wasserfrei gewesen. Alle drei Salze waren krystallisirt und konnten, ohne Zersetzung zu erleiden, aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. Für das Methyl- und das Äthylderivat konnte ich mich aus Stransky's eigenem Analysenbuch jedoch überzeugen, dass bei 100° thatsächlich ein Gewichtsverlust stattgefunden habe, auf welchen er unverzeihlicher Weise nicht Rücksicht genommen hat.

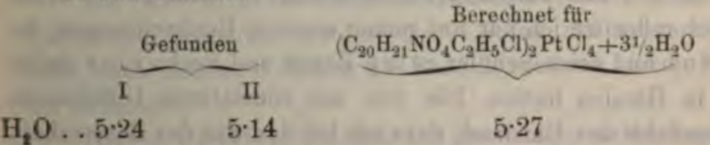
Stransky hat hiernach an dem Äthylderivate bei 0·2430 *g* Substanz bei 105° einen Gewichtsverlust von 0·0045 *g* notirt, entsprechend 1·85% Wasser, ein Betrag, der innerhalb jener Zahlengrenzen liegt, die Huetlin an seinem unreinen Präparate gefunden hat.

Beim Methylderivat Stransky's (nach dessen Notizen) erlitten 0·2530 *g* Substanz bei 100° einen Gewichtsverlust von 0·0105 *g* oder 4·15% Wasser. Das Platindoppelsalz, welches ich aus dem von mir selbst dargestellten Äthylpapaveriniumoxyd bereitet habe, war ebenfalls wasserhältig, es zeigte sich gegen siedendes Wasser vollkommen beständig und wurde daraus in schönen Nädelchen erhalten.

I. 0·2270 *g* nach 24stündigem Stehen an der Luft gewogene Substanz verloren bei 125° 0·0119 *g* Wasser.

II. 0·3306 *g* nach 16stündigem Stehen an der Luft gewogene Substanz verloren bei 128° 0·0170 *g* Substanz.

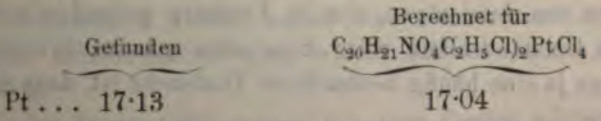
In 100 Theilen:



	Gefunden		Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Cl)_2PtCl_4+3^1/_2H_2O$
	I	II	
H_2O . .	5·24	5·14	5·27

0·2755 *g* dieses getrockneten Salzes lieferten 0·0472 *g* Platin.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_4C_2H_5Cl)_2PtCl_4$
Pt . . .	17·13	17·04

Das durch Kochen von Papaverinäthylbromid mit Salzsäure und Platinchlorid erzeugte Doppelsalz erwies sich bei einem von mir ausgeführten Versuche als wasserfrei.

Auch das Methylpapaveriniumchloroplatinat habe ich bezüglich seines Wassergehaltes einer Controlle unterzogen; eine geringe Menge von **Stransky** stammenden Doppelsalzes wurde aus kochendem Wasser umkrystallisirt, ohne dass eine Spur von Zersetzung stattfand. Es schied sich in schönen gelben Nadeln ab.[1]

0·2154 *g* nach 14stündigem Stehen an der Luft gewogene Substanz verloren bei 105° 0·0099 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{21}NO_4CH_3Cl)_2PtCl_4+3H_2O$
H_2O . . .	4·59	4·61

Eine Probe des Jodmethylpapaverins wurde hierauf in wässeriger Lösung mit Chlorsilber behandelt und die so erhaltene Chlorverbindung mir Platinchlorid versetzt; der ausfallende Niederschlag wurde aus kochendem Wasser umkrystallisirt, die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kryställchen erwiesen sich als wasserfrei.

Übersieht man nun das ganze Beobachtungsmateriale, so zeigt sich, dass bezüglich der durch Kalihydrat abgeschiedenen Basen oder vielmehr der aus ihnen wiedergewonnenen Salze, im Vergleiche mit den Additionsproducten, sich gewisse Unterschiede ergeben, welche zur Annahme berechtigen würden, dass bei der in Rede stehenden Reaction eine Umlagerung stattfinde, so dass die direct erhaltenen Additionsproducte als verschieden von den aus den Basen erhaltenen Salzen anzusehen wären. Hierbei reflectire ich nur auf meine eigenen Beobachtungen, da ja **Claus** und seine Schüler **reine** Basen und auch **reine** Salze nicht in Händen hatten. Die von mir constatirten Differenzen sind zunächst der Umstand, dass ich bei den aus der Base erhaltenen Platindoppelsalzen thatsächlich einen Wassergehalt constatiren konnte, der übrigens in den untersuchten Fällen verschieden ist von demjenigen, der in Freiburg gefunden wurde. Auf diesen Umstand allein wäre kein allzu grosses Gewicht zu legen, da es ja eine häufig beobachtete Thatsache ist, dass Salze

---

[1] Das von **Claus** und **Edinger** dargestellte I
krystallinisch, zersetzte sich beim Kochen mit Wass
Krystallwasser.

je nach Umständen mit oder ohne oder auch mit verschiedener Anzahl Molekülen Wasser krystallisiren. Schwerwiegender scheint mir die Thatsache zu sein, dass Ammoniak die durch Kalilauge erzeugten Basen, wenn auch nur in concentrirten Lösungen, abscheidet, was ich bei den Additionsproducten nie beobachten konnte.

Complicirter gestaltet sich aber die Sache dadurch, dass nach einem anderen Versuch, den ich nun mittheilen will, die beiden Reihen der in Rede stehenden Salze doch als identisch angesehen werden müssen. Ich bin vorläufig nicht in der Lage diesen Widerspruch aufzuklären und beschränke mich daher die Thatsachen, wie sie sich eben der Beobachtung darboten, mitzutheilen.

Ein noch von Stransky stammender Rest schön krystallisirten Äthylpapaveriniumoxydes, welches auch zu dessen Analysen verwendet worden war, wurde in verdünnter Bromwasserstoffsäure aufgelöst und zur Krystallisation gestellt; die ausgeschiedenen Krystalle hatten den früher am Papaverinäthylbromid von mir beobachteten Schmelzpunkt und mussten schon bei oberflächlicher Betrachtung, dem Habitus nach, mit diesem übereinstimmend angesehen werden. Die Krystalle wurden nochmals aus Wasser umkrystallisirt und der neue Anschuss Herrn Baron v. Foullon mit der Bitte übergeben, denselben mit den früher von ihm untersuchten Krystallen des Papaverinäthylbromids zu vergleichen.

Ich will nicht unterlassen anzuführen, dass auch das so gewonnene Präparat, in wässeriger Lösung mit Ammoniak versetzt, nach längerem Stehen die Base in schönen klaren Krystallen ausschied.

Herr v. Foullon, welchem ich hierfür bestens danke, machte mir nachstehende Mittheilungen:

„Die mir neuerlich übergebenen, als „Papaverinäthylbromid" bezeichneten Krystalle haben sich als identisch erwiesen mit jenen derselben Substanz, welche ich im Jahre 1885 untersuchte.

Im Jahre 1885 erhielt ich zwei Partien solcher Krystalle, die erste bestand aus zahlreichen kleinen Individuen, die andere aus wenigeren, aber viel grösseren. Während die grossen Krystalle

im gut verschlossenen Präparatenglas bis jetzt ganz unverändert blieben, haben die kleineren etwas gelitten, das heisst durch einen partiellen Wasserverlust den hohen Glanz und einen Theil der Durchsichtigkeit eingebüsst.

In der nun erhaltenen Partie messen die grössten Individuen kaum mehr als 0·5 *mm* nach ihrer grössten Längsentwickelung und nur 0·1—0·2 *mm* in der Dicke. Ihre kleine Masse ist wohl die Ursache, dass die einzelnen Kryställchen verhältnissmässig rasch ihr Wasser abgeben, matt und undurchsichtig werden. Mehr als diese Umstände ist einer eingehenden krystallographischen Untersuchung aber der hinderlich, dass zahlreiche, mehr weniger parallele Sprünge entstehen, nach denen die Krystalle bei der leisesten Berührung zerfallen. Die Trennungsklüfte sind uneben und entsprechen hier wohl ebensowenig einer Spaltbarkeit wie bei gewissen Thonerde-Ammonoxalaten, wo gleiche Erscheinungen auftreten.

Schon in meiner Mittheilung im Jahre 1885 hatte ich bemerkt, dass der Flächenhabitus monoklin sei, während ich aus den vollständigen Messungen an fünf Individuen eine Abweichung im monoklinen Sinne nicht sicherstellen konnte. Obwohl aus den optischen Verhältnissen ziemlich sicher nur monokline Symmetrie abgeleitet werden kann, so nahm ich doch das rhombische System an, weil optische Untersuchungen an gemessenen, also orientirten Krystallen, nicht mehr möglich sind, dieselben sehr rasch die Durchsichtigkeit verlieren, und ich einen Werth darauf legte, gemessene Krystalle intact aufzubewahren.

Bei dem nun neuerlich untersuchten Material konnte ich diese Frage nicht zur Lösung bringen, ich musste froh sein, die wichtigsten Zonen messen zu können, und da nur immer je eine bei einem Individuum.

Schon die vergleichende Besichtigung des neuen und alten Materials lehrt sofort, dass sie identisch sind, und bei beiden Materialien die zwei gleichen Ausbildungen vorherrschen, wie selbe seinerzeit in Fig. 4 und 5 dargestellt wurden.

Es kamen zur Messung die Zonen: 1 *m* (110) *z* (101) *z'* (0$\bar{1}$1) *z̲* (10$\bar{1}$), 2 *b* (010) *p* (111), 3 *b* (010) *f* (021). Die letztere Form wurde nur an einem Individuum beobachtet und sind hier nur (021) und die Gegenfläche vorhanden, (0$\bar{2}$1) und (02$\bar{1}$) fehlten.

Die erhaltenen Werthe weisen hier wohl auf eine monokline Abweichung hin, doch sind die Differenzen der gleich sein sollenden Werthe an den verschiedenen Individuen grösser als die Abweichungen vorn und rückwärts an einem Krystall. Unter solchen Umständen leistete ich auf die Aufstellung neuer Constanten für das monokline System Verzicht und gebe nur die Mittelwerthe, die zur Vergleichung mit entsprechenden der früheren Messung ausreichen.

Flächen	Messung		Rechnung 1885
	1889	1885	
m l (110) (101) . . .	57° —′	56° 41′	56° 38·6′
l d (101) (011) . . .	51° 35′	51° 29′	51° 24·6′
d l (011) 10$\bar{1}$)	128° 12′	128° 12′	128° 35·3′
b p (010) (111) . . .	63° 26′	64° 45′	64° 40·9′
b f (010) (021)	38° 45′	37° 54′	38° 2·2′

Die Grenzwerthe schwanken hier innerhalb weiterer Grenzen als bei dem Material von 1885, so z. B. für *d l* (011) (101) zwischen 51° 16′ — 52° 2′ (letzterer Werth repräsentirt e i n e ausnahmsweise starke Abweichung, die nächste beträgt 51° 40′), während sie sich hier zwischen 50° —′ und 52° 45′ bewegen.

N a c h s c h r i f t. Nach der Abfassung obiger Bemerkungen erhielt ich Ernst H u e t l i n's Inaugural-Dissertation, Beiträge zur Kenntniss des Papaverins, Freiburg 1886. Auf Seite 22—23 sind krystallographische Untersuchungen des Papaverinäthylbromids von B e c k e n k a m p angeführt. Die von dem genannten Herrn untersuchten Krystalle haben einen anderen Habitus und ermöglichte das Vorhandensein der Endfläche *c* (001) die Zutheilung der Krystalle zu dem monoklinen System.

Von den gegebenen Winkelwerthen stimmt der von mir gemessene *b m* (010) (110) = 54° 52′ mit jenem von B e c k e n k a m p gefundenen für *b p* (010) (110) = 54° 39′ gut überein.

Sein *d* (011) entspricht meinem *f* (021), während aber sein Werth für *bd* (010) (011) = 35°36′ ist, ist meiner für *bf* (010) (021) = = 38°2·2′. Der Unterschied ist also sehr bedeutend. Die von mir beobachteten Formen *l* (101), *d* (011), *p* (111) und *q* (121) fehlen den Huetlin'schen Krystallen.

Es lässt sich nun wohl mit Sicherheit annehmen, dass die Substanz monoklin ist, da ich bei meinen Messungen zwischen *b* (010) und *l* (101) keine grösseren Abweichungen von 90° als um 2′ constatiren konnte. Auch erscheint es wahrscheinlich, dass Beckenkamp's Axe *c* zu halbiren ist, da bei mir hiedurch die grössere Anzahl constanter auftretender Formen einfachere Indices erhält.

Eine Umrechnung der von mir ermittelten Winkelwerthe für das monokline System habe ich unterlassen, weil einerseits die grosse Differenz im Werthe für *bf* (010) (021) einer Aufklärung bedarf, ich anderseits aus meinen Messungsresultaten eine willkürliche Auftheilung vornehmen müsste, welche mir werthloser erscheint, als die objective Wiedergabe der ermittelten Durchschnittswerthe.*

Stransky theilte die Beobachtung mit, dass beim Kochen der Alkylhalogenadditionsproducte des Papaverins mit Kalilauge eine flüchtige Base entstehe, die sich an ihrem Geruche nach Triäthyl-, beziehungsweise Trimethylamin bemerkbar mache. Claus und dessen Schüler geben hierüber bei der Zersetzung mit Kalihydrat nichts an, wohl ist ihnen aber dieser Geruch, bei der Umsetzung der Additionsproducte mit Silberoxyd aufgefallen.

Ich hielt es für wichtig, die Natur dieser flüchtigen Base zu ermitteln, und verfuhr daher in folgender Weise:

Papaverinäthylbromid wurde, wie früher beschrieben, am aufsteigenden Kühler mit Kalihydrat gekocht und der Kühler mit einem mit verdünnter Salzsäure beschickten Peligot'schen Apparat versehen; nach sechsstündigem Kochen wurde der alkalischen Lösung soviel Wasser zugesetzt, dass das ausgeschiedene Öl in Lösung ging, der Kühler umgekehrt und destillirt, so lange noch alkalisch reagirendes Wasser überging, wobei

aber nicht so weit gegangen wurde, dass die Concentration grösser geworden wäre, als sie es ursprünglich gewesen ist.

Das Destillat wurde mit dem Inhalte des Peligot'schen Apparates vereinigt, mit Salzsäure angesäuert und am Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand, eine nicht unbeträchtliche, weisse, an der Luft leicht zerfliessliche Krystallmasse wurde in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt, und lieferte, über Schwefelsäure gestellt, eine schöne orangegelbe Krystallisation von anscheinend rhomboedrischem Habitus, dessen Analyse beweist, dass die flüchtige Base reines Äthylamin war.

I. 0·3270 *g* Substanz gaben 0·1148 *g* Kohlensäure und 0·0978 *g* Wasser.

II. 0·3050 *g* Substanz gaben bei $t = 21°$ und $B = 744$ *mm*, $V = 15·5$ Ct³ Stickstoff.

III. 0·3508 *g* Substanz gaben 0·1362 *g* Platin.

In 100 Theilen.

	Gefunden			Berechnet für $(C_2H_5NH_2HCl)_2\,PtCl_4$
	I	II	III	
C	9·57	—	—	9·60
H	3·32	—	—	3·21
N	—	5·66	—	5·61
Pt	—	—	38·83	38·93

Um dem Einwurfe zu begegnen, es könnte die Base Dimethylamin gewesen sein, übergab ich Herrn Prof. V. v. Lang Krystalle des Chloroplatinates, mit der Bitte, dessen Formen mit den Messungen der Platindoppelsalze der beiden isomeren Basen, Äthyl- und Dimethylamin, zu vergleichen. Herr Prof. v. Lang, dem ich für seine Bemühung zu grossem Danke verpflichtet bin, theilte mir mit, dass die Winkel der von ihm untersuchten Krystalle in vollkommenster Übereinstimmung sind mit denjenigen des Äthylaminchloroplatinates.

Claus und Huetlin nehmen an, es fände bei der Einwirkung von Kalilauge auf die Halogenalkyladditionsproducte eine Wanderung des Alkyls vom Stickstoff zu Kohlenstoff statt; es scheint mir nun der Nachweis, dass bei dieser Reaction Äthylamin abgespalten wird, ein sehr gewichtiges Argument

gegen diese Auffassung zu sein, da man doch annehmen muss, dass bei derselben primär die Base entsteht, welche erst bei weiterem Einwirken des Alkalis, unter Abspaltung von Äthylamin, zersetzt wird. Hätte nun in der ersten Phase der Reaction wirklich eine Wanderung des Äthyls stattgefunden, so könnte in der zweiten wohl nicht Äthylamin entstehen, man müsste denn zur sehr gewagten Supposition greifen, das Äthyl wandere wieder zum Stickstoff zurück.

Es lag nun nahe, das andere Spaltungsproduct des Äthylpapaveriniumoxydes, welches offenbar ein stickstofffreier Körper sein musste, in der alkalischen Lösung, von welcher das Äthylamin abdestillirt worden war, aufzusuchen. Zu diesem Zwecke wurde diese Lösung nach dem Verdünnen mit so viel Wasser als nöthig war, um das ausgeschiedene Öl aufzulösen, mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt; noch bevor dies erreicht war, begann die Abscheidung eines flockigen, hell-fleischfarbigen Niederschlages, der filtrirt und mit Wasser gewaschen wurde, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirte. Der in absolutem Alkohol ziemlich schwer lösliche Niederschlag wurde mehrmals aus diesem Lösungsmittel bei Siedehitze umkrystallisirt und so schliesslich eine in kleinen, nahezu weissen Nädelchen krystallisirende Substanz isolirt, die bei 180—181° schmilzt; durch weiteres Umkrystallisiren verändert sich der Schmelzpunkt nicht mehr. Aus den Mutterlaugen wird eine zweite, ebenfalls krystallinische Substanz erhalten, die um circa 240° schmilzt und in ihrem Verhalten mit dem schwerer löslichen Körper eine grosse Ähnlichkeit besitzt.

Ich habe zunächst die Untersuchung des bei 180° schmelzenden Körpers in Angriff genommen. Durch eine Dumas'sche Stickstoffbestimmung, die keinen Stickstoff ergab, wurde sichergestellt, dass die Substanz stickstofffrei ist.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz wurden mit Präparaten von zwei verschiedenen Darstellungen ausgeführt und ergaben nachstehendes Resultat:

I. 0·2324 *g* Substanz gaben 0·5965 *g* Kohlensäure und 0·1221 *g* Wasser.

II. 0·1959 *g* Substanz gaben 0·4994 *g* Kohlensäure und 0·1046 *g* Wasser.

III.[1] 0·1918 *g* Substanz gaben 0·4894 *g* Kohlensäure.

IV. 0·1490 *g* Substanz gaben 0·3790 *g* Kohlensäure und 0·0790 *g* Wasser.

V. 0·1676 *g* Substanz gaben 0·4304 *g* Kohlensäure und 0·0942 *g* Wasser.

VI. 0·1707 *g* Substanz gaben 0·4355 *g* Kohlensäure und 0·0906 *g* Wasser.

VII. 0·1688 *g* Substanz gaben 0·4324 *g* Kohlensäure und 0·0898 *g* Wasser.

In 100 Theilen.

	Gefunden						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
C...	70·00	69·52	69·59	69·37	70·04	69·56	69·86
H...	5·84	5·92	—	5·89	6·24	5·89	5·91.

Im Mittel wurde daher gefunden in 100 Theilen:

C .... 69·71
H .... 5·91.

Die am besten aus diesen Zahlen sich ableitenden Formeln $C_{19}H_{20}O_5$ und $C_{19}H_{18}O_5$ verlangen nachstehende Zahlen:

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
	$C_{19}H_{20}O_5$	$C_{19}H_{18}O_5$
C...	69·57	69·94
H...	6·09	5·52

von welchen die wasserstoffreichere mir wahrscheinlicher zu sein scheint.

Es ist demnach bei dieser Reaction der Stickstoff des Papaverinäthylbromids als Äthylamin abgespalten worden; es ist aber auch Ein Atom Kohlenstoff aus dem Moleküle des Papaverins in bisher noch nicht ermittelter Weise abgespalten worden, während Ein Atom Sauerstoff in dasselbe eingeführt worden ist.

Es erschien nicht unwahrscheinlich, dass das eine dem Papaverinmoleküle entzogene Kohlenstoffatom als Methylalkohol, von einem der vier Methoxyle stammend, in Folge der lange

[1] Die Wasserbestimmung verunglückte.

Zur Kenntniss der Papaverinsäure und Pyropapaverinsäure

von

Dr. G. Goldschmiedt und Dr. H. Strache.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

Die von dem Einen von uns bei der Oxydation des **Papaverins** mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung erhaltene zweibasische Papaverinsäure $C_{16}H_{13}NO_7$ ist von demselben schon ziemlich eingehend untersucht worden und ist deren Constitutionsformel endgiltig festgestellt. Weniger ausführlich konnte bisher über die aus derselben unter Kohlensäureabgabe beim Schmelzen entstehende Pyropapaverinsäure $C_{15}H_{13}NO_5$ berichtet werden.

Die nachstehend mitzutheilenden Beobachtungen sollen zur Ergänzung der Kenntniss der beiden genannten Säuren dienen.

Papaverinsäure.

Gelegentlich der Darstellung dieser Säure nach der von Goldschmiedt gegebenen Vorschrift, beobachtete Herr stud. chem. Fr. Fuchs, dass dieselbe aus Wasser umkrystallisirt, mit einem Molekül Krystallwasser anschiesse, welches aber, schon bei längerem Liegen an der Luft, schnell bei 100°, abgegeben wird.

0·7725*g* Substanz verloren bei 100° 0·0407*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_7+H_2O$
H_2O	5·25	5·12

Der Trockenrückstand lieferte bei der Analyse die Procentzahlen der Papaverinsäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_7$
C	58·23	58·00
H	4·00	3·92

Ketoxim der Papaverinsäure. Schon vor längerer Zeit wurde gezeigt, dass Papaverinsäure sich unter Austritt von Wasser mit Phenylhydrazin verbinde; wie zu erwarten war, bildet sie bei Einwirkung von Hydroxylamin auch ein Ketoxim.

2*g* Papaverinsäure wurden mit $3^1/_2 g$ salzsaurem Hydroxylamin und 12*g* Kalihydrat in wässriger Lösung 6—7 Stunden am Wasserbade erwärmt und die Flüssigkeit, die hiebei eine rothe Färbung angenommen hatte, dann noch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierauf wurde mit stark verdünnter Salzsäure angesäuert und am Wasserbade schwach erwärmt. Es scheiden sich sternförmig gruppirte, nahezu weisse Nädelchen aus, die an der Saugpumpe filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Es scheiden sich bald blendend weisse Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 154—157° liegt.

Beim Stehen an der Luft färbt sich die Substanz, wohl unter dem Einflusse des Lichtes, oberflächlich gelb, während die unteren Partien vollkommen weiss bleiben.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung in der Kälte leicht mit tief dunkelrother Farbe auf, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit rothgelb. In Wasser und Alkohol ist die Substanz leicht löslich.

In Salzsäure löst sich die Ketoxim-Papaverinsäure mit dunkelgelber Farbe; aus der Lösung scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten gelbe Nadeln der Salzsäureverbindung aus.

Die Analyse führte zu Procentzahlen, welche von der Ketoximpapaverinsäure verlangt werden.

I. 0·1952*g* Substanz gaben 0·3960*g* Kohlensäure und 0·0700*g* Wasser.

II. 0·2803*g* Substanz gaben bei $t = 26°$ und $B = 752\,mm$, $V = 19·5\,cm^3$ Stickstoff.

Zur Kenntniss der Papaverinsäure und Pyropapaverinsäure

von

Dr. G. Goldschmiedt und Dr. H. Strache.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

Die von dem Einen von uns bei der Oxydation des Papaverins mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung erhaltene zweibasische Papaverinsäure $C_{16}H_{13}NO_7$ ist von demselben schon ziemlich eingehend untersucht worden und ist deren Constitutionsformel endgiltig festgestellt. Weniger ausführlich konnte bisher über die aus derselben unter Kohlensäureabgabe beim Schmelzen entstehende Pyropapaverinsäure $C_{15}H_{13}NO_5$ berichtet werden.

Die nachstehend mitzutheilenden Beobachtungen sollen zur Ergänzung der Kenntniss der beiden genannten Säuren dienen.

Papaverinsäure.

Gelegentlich der Darstellung dieser Säure nach der von Goldschmiedt gegebenen Vorschrift, beobachtete Herr stud. chem. Fr. Fuchs, dass dieselbe aus Wasser umkrystallisirt, mit einem Molekül Krystallwasser anschiesse, welches aber, schon bei längerem Liegen an der Luft, schnell bei 100°, abgegeben wird.

0·7725 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0407 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_7 + H_2O$
H_2O	5·25	5·12

Der Trockenrückstand lieferte bei der Analyse die Procentzahlen der Papaverinsäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_7$
C	58·23	58·00
H	4·00	3·92

Ketoxim der Papaverinsäure. Schon vor längerer Zeit wurde gezeigt, dass Papaverinsäure sich unter Austritt von Wasser mit Phenylhydrazin verbinde; wie zu erwarten war, bildet sie bei Einwirkung von Hydroxylamin auch ein Ketoxim.

2 *g* Papaverinsäure wurden mit $3^1/_2$ *g* salzsaurem Hydroxylamin und 12 *g* Kalihydrat in wässriger Lösung 6—7 Stunden am Wasserbade erwärmt und die Flüssigkeit, die hiebei eine rothe Färbung angenommen hatte, dann noch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Hierauf wurde mit stark verdünnter Salzsäure angesäuert und am Wasserbade schwach erwärmt. Es scheiden sich sternförmig gruppirte, nahezu weisse Nädelchen aus, die an der Saugpumpe filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Es scheiden sich bald blendend weisse Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 154—157° liegt.

Beim Stehen an der Luft färbt sich die Substanz, wohl unter dem Einflusse des Lichtes, oberflächlich gelb, während die unteren Partien vollkommen weiss bleiben.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung in der Kälte leicht mit tief dunkelrother Farbe auf, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit rothgelb. In Wasser und Alkohol ist die Substanz leicht löslich.

In Salzsäure löst sich die Ketoxim-Papaverinsäure mit dunkelgelber Farbe; aus der Lösung scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten gelbe Nadeln der Salzsäureverbindung aus.

Die Analyse führte zu Procentzahlen, welche von der Ketoximpapaverinsäure verlangt werden.

I. 0·1952 *g* Substanz gaben 0·3960 *g* Kohlensäure und 0·0700 *g* Wasser.

II. 0·2803 *g* Substanz gaben bei $t = 26°$ und $B = 752\,mm$, $V = 19·5\,cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_7$
C	55·33	—	55·49
H	3·98	—	4·05
N	—	7·62	8·09

Die Substanz scheint die Isonitrosogruppe sehr leicht abzugeben; bei einer Darstellung des Ketoxims, welche sich nur in Einem Punkte von dem beschriebenen Verfahren unterschied, nämlich dadurch, dass die alkalische Lösung nicht in der Kälte mit verdünnter, sondern warm mit concentrirter Salzsäure angesäuert wurde, schied sich ein bei 230° schmelzender Körper aus, den wir sofort für Papaverinsäure hielten; da aber die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass sich ein hochschmelzendes Isomeres des Ketoxim gebildet habe, wurde die Substanz analysirt und unsere Vermuthung hierdurch bestätigt.

0·1956*g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4120*g* Kohlensäure und 0·0696*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	erechnet für $C_{16}H_{13}NO_7$
C	57·45	58·00
H	3·95	3·93

Pyropapaverinsäure.

Die Darstellung der Säure geschah nach dem bereits beschriebenen Verfahren, und zwar durch Erhitzen der Papaverinsäure bis zum Schmelzen. Die Reinigung der rohen Säure, welche früher durch Umkrystallisiren, unter Anwendung von Thierkohle bewerkstelligt wurde, kann auch mit Vortheil auf folgende Weise durchgeführt werden. Die nahezu schwarze Schmelze wird in, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Salzsäure aufgelöst, die ungelösten Schmieren filtrirt. Es scheiden sich beim Erkalten roth gefärbte Nadeln aus, die eventuell nochmals aus Salzsäure umkrystallisirt werden. Die so erhaltene Salzsäure-Verbindung der Pyropapaverinsäure wird mit wenig Wasser oder Alkohol über-

gossen, namentlich bei schwachem Erwärmen leicht zersetzt und so die freie Säure sofort rein erhalten. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit derselben Farbe auf, wie die Papaverinsäure.

Eine Lösung der Säure in Wasser gibt, mit salpetersaurem Silber versetzt, einen gelben gelatinösen Niederschlag, der beim Kochen sich in einen schweren, krystallinischen, weissen verwandelt. Bleiacetat erzeugt in derselben Lösung selbst beim Kochen keine Fällung. Auf Zusatz von Kupferacetat färbt sich die Lösung smaragdgrün, bleibt aber klar, nach dem Kochen entsteht eine schwache Trübung. Eisenchlorid gibt eine gelbliche Trübung.

Zur Feststellung des Verhaltens löslicher Salze der Pyropapaverinsäure gegen Metallsalzlösungen wurde das Ammoniumsalz verwendet. Versucht man dieses in der Weise darzustellen, dass eine Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak zur Trockene verdampft wird, so zeigt sich, dass hierbei das Salz grösstentheils zersetzt wird und der Rückstand vorwiegend aus freier Säure besteht; es wurde daher ein sehr verdünntes Ammoniak mit fester Säure neutralisirt.

Die Lösung, welche zu nachstehenden Reactionen verwendet wurde, enthielt in $50 cm^3$ ungefähr $0 \cdot 2 g$ Säure.

Chlorcalcium: Keine Fällung, nach einiger Zeit Krystallisation, die sich beim Erwärmen löst, nach dem Erkalten wieder ausscheidet.

Chlorbarium: Weisse Fällung, beim Kochen in mehr Wasser löslich, beim Erkalten wieder ausfallend.

Eisensulfat: Nahezu weisser, flockiger Niederschlag, beim Stehen gelblich werdend.

Eisenchlorid: Fleischfarbiger, flockiger Niederschlag.

Cobaltsulfat: Gelbliche Trübung, nach längerem Stehen rosa gefärbte, krystallinische Ausscheidung.

Nickelsulfat: Keine Fällung.

Chromsulfat: Blaugrüner Niederschlag, beim Kochen mit grüner Farbe löslich; scheidet sich nach dem Erkalten wieder ab.

Kupfersulfat: Zeisiggrüner, gelatinöser Niederschlag, wird beim Kochen hellblau und setzt sich rasch zu Boden.

Kupferacetat: Wie bei Kupfersulfat; der durch Kochen veränderte Niederschlag ist jedoch grün gefärbt.

Bleiacetat fällt einen gelben gelatinösen Niederschlag, der sich beim Kochen harzig zusammenballt. Ein Überschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag auf; nach längerem Stehen scheiden sich aus dieser Lösung an den Wänden des Gefässes haftende Kryställchen aus.

Silbernitrat gibt einen gelben, gelatinösen Niederschlag, der sich beim Kochen in weisse krystallinische, rasch sich zu Boden setzende Krystalle verwandelt.

Quecksilberchlorid erzeugt einen hellgelben, beim Kochen löslichen Niederschlag.

Quecksilberoxydulnitrat gibt einen eigelben, beim Kochen dunkler werdenden Niederschlag.

Salze der Pyropapaverinsäure.

Bisher konnte aus Mangel an verfügbarem Materiale nur das Silbersalz beschrieben werden; wir fügen nun noch die Beobachtungen über das Calcium- und Bariumsalz bei.

Calciumsalz: Zu einer concentrirten Lösung von pyropapaverinsaurem Ammonium wurde Chlorcalciumlösung hinzugefügt; es entsteht bald eine krystallinische Ausscheidung, die durch Kochen wieder in Lösung gebracht, beim Erkalten in Gestalt haarfeiner, zu Büscheln vereinigter, gekrümmter langer Nädelchen auskrystallisirt.

Auf dem Filter legen sich die Kryställchen zu silberglänzenden Häuten zusammen.

Bei der Analyse gaben 0·1066 bei 145° getrockneter Substanz 0·0260 *g* schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{12}NO_5)_2Ca$
Ca	7·17	6·54

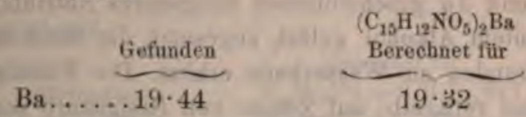
0·1203 *g* Substanz verloren bei 145° 0·0137 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{12}NO_5)Ca_2+4H_2O$
H_2O	11·39	10·53

Bariumsalz: Dasselbe wurde in gleicher Weise dargestellt, wie das Calciumsalz. Es stellt unter dem Mikroskop quadratische rissige Tafeln dar. Am Filter legen sich die Krystalle zu silberglänzenden Häuten zusammen. 0·1477*g* bei 115° getrockneter Substanz gaben 0·0413*g* kohlensaures Barium.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{12}NO_5)_2Ba$
Ba	19·44	19·32

0·1627*g* Substanz verloren bei 115° 0·0150*g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{15}H_{12}NO_5)_2Ba+4H_2O$
H_2O	9·22	9·22

Salzsäureverbindung. Wenn man Pyropapaverinsäure in concentrirter heisser Salzsäure auflöst, so färbt sich die Flüssigkeit rothgelb und es scheiden sich nach dem Erkalten orangerothe Nadeln der Salzsäureverbindung aus. Auch in mässig verdünnter Säure entsteht noch die Verbindung. Wird aber die Verdünnung über eine gewisse Grenze hinaus fortgesetzt, so kommt nach dem Erkalten wieder Pyropapaverinsäure zur Ausscheidung. Auch die trockene Substanz wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. Sie ist aber doch beständiger als die Salzsäureverbindung der Papaverinsäure, welche schon beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator sich zum grossen Theile zersetzt. Die Verbindung enthält Krystallwasser; wird sie längere Zeit auf 130° erhitzt, so entweicht dasselbe und auch die gesammte Salzsäure.

I. 0·3647*g* Substanz, welche im Exsiccator keinen Gewichtsverlust erlitten, verloren bei 130° 0·0578*g* an Gewicht.

II. 0·5614*g* Substanz gaben 0·2363*g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $O_{15}H_{13}NO_5HCl+H_2O$
$HCl+H_2O$	15·84	—	15·95
HCl	—	10·69	10·68

Wie die Papaverinsäure, so musste auch die Pyropapaverinsäure als Ketonsäure eine Phenylhydrazinverbindung und ein Ketoxim liefern.

Phenylhydrazinverbindung. 2*g* Pyropapaverinsäure wurden in verdünntem Alkohol gelöst, 2*g* salzsaures Phenylhydrazin und 3*g* geschmolzenes essigsaures Natrium, ebenfalls in verdünntem Alkohol gelöst, zugesetzt, die Mischung hierauf 10—12 Stunden am Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei rothgelb; auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich ein citronengelber Niederschlag ab, der aus Alkohol umkrystallisirt in Gestalt schöner kleiner gelber Prismen erhalten wird, welche die Zusammensetzung des Phenylhydrazinderivates der Pyropapaverinsäure haben.

0·2438*g* bei 120° getrockneter Substanz gaben bei $t = 27°$ und $B = 749\,mm$, $V = 26\,cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_4 = C_6H_7N_2$
N	11·55	11·11

Die neue Verbindung fängt im Haarröhrchen bei circa 210° an zu erweichen und sich roth zu färben; bei 223° ist sie ganz flüssig und zersetzt sich unter Aufschäumen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelgrüner, einer concentrirten Chromoxydlösung ähnlichen Farbe; giesst man diese Lösung in Wasser, so wird die Farbe der Flüssigkeit in dunkelrothgelb verändert; mit eben derselben Farbe löst sich die Substanz auch directe in verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte sowohl, wie verdünnte Salzsäure, ebenso alkoholische, färben die Phenylhydrazinverbindung beim Übergiessen dunkelrothgelb. beim Kochen löst sich die Substanz dann mit derselben Farbe auf und beim Erkalten scheiden sich dunkelrothgelbe, namentlich bei Anwendung von Alkohol schön ausgebildete Prismen aus.

Salzsaure Phenylhydrazinpyropapaverinsäure. Die gelbe Hydrazinverbindung wurde in absolutem Alkohol kochend gelöst, etwas Salzsäure zugefügt. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv roth; sie wurde ins Vacuum über Schwefelsäure zur

Krystallisation gestellt. Nach einiger Zeit scheiden sich prachtvoll zinnoberroth gefärbte kleine Prismen aus, die abfiltrirt wurden. Lufttrocken stellt das Präparat ein sehr schönes glitzerndes Krystallpulver von zinnoberrother Farbe dar. Bei der Analyse gaben 0·3853 *g* lufttrockener Substanz 0·1278 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_4 = C_6H_6N_2, HCl$
HCl	8·42	8·80

Bei längerem Stehen unter Wasser zerfällt die Substanz in ihre Bestandtheile, schneller beim Kochen. Aus Alkohol lässt sie sich, wie es scheint, unverändert umkrystallisiren. Trocken ist sie auch an der Luft beständig.

Ketoxim der Papaverinsäure. Diese Verbindung wurde ganz in derselben Weise dargestellt, wie es bei der Papaverinsäure beschrieben worden ist; auch hier konnte Rothfärbung der alkalischen Lösung beobachtet werden. Als diese mit ganz verdünnter Salzsäure angesäuert wurde, fiel sofort ein citronengelber, schwerer Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurde. Hierauf wurde aus absolutem kochenden Alkohol umkrystallisirt, aus welchem beim Erkalten farblose Nadeln anschossen, deren Schmelzpunkt bei 226° liegt. Die Analyse führte zu den Zahlen, welche das Ketoxim der Pyropapaverinsäure fordert.

I. 0·1979 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 0·4290 *g* Kohlensäure und 0·0842 *g* Wasser.

II. 0·2945 *g* Substanz gaben bei $t = 28°$ und $B = 752·1$ $V = 25·3\,cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_5$
C	59·12	—	59·60
H	4·73	—	4·63
N	—	9.32	9·27

Die durch Salzsäure ausgefällte gelbe Substanz erwies sich als salzsäurehältig, es wurde daher versucht, diese Salzsäureverbindung, die sich auffallend beständig zeigte, direct darzustellen.

Salzsäureverbindung des Ketoxims der Pyropapaverinsäure. Das Ketoxim wurde in verdünnter Salzsäure kochend aufgelöst, beim Erkalten scheiden sich citronengelbe, kleine Nadeln ab, die nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisirt werden können, aber schon in äusserst verdünnter Salzsäure beständig sind. Bei 105° verliert die Substanz soviel an Gewicht als einem Molekül Salzsäure + einem Molekül Wasser entspricht.

I. 0·2033 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 105° 0·0313 *g* an Gewicht.

II. 0·1254 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·0535 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_5, HCl + H_2O$
$HCl + H_2O$..	15·39	15·26
HCl	10·83	10·21

Der Trockenrückstand von vorstehenden Bestimmungen zeigte die Zusammensetzung des Ketoxims.

0·1713 *g* Substanz gaben 0·3704 *g* Kohlensäure und 0·0720 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_5$
C	58·97	59·60
H	4·67	4·63

Schliesslich wollen wir mittheilen, dass die in dieser Arbeit aufgeführten Elementaranalysen. nach der kürzlich von Blau in diesen Monatsheften beschriebenen, sehr empfehlenswerthen Modification ausgeführt worden sind.

SITZUNGSBERICHTE

DER

ISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. VIII. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.



XIX. SITZUNG VOM 10. OCTOBER 1889.

Der Vicepräsident der Akademie, Herr Hofrath Dr. J. Stefan, führt den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei Wiederaufnahme der akademischen Sitzungen.

Hierauf gibt der Vorsitzende Nachricht von dem Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Sr. Excellenz Dr. Johann Jakob Tschudi, welches am 8. d. M. in Edlitz (Jakobshof) in Niederösterreich erfolgte.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die im Laufe der Ferien erschienenen akademischen Publicationen vor, und zwar:

Den 39. Jahrgang des Almanach der kaiserlichen Akademie für das Jahr 1888; ferner von den

Sitzungsberichten der Classe, Jahrgang 1889, Abtheilung I.: Heft I—III (Jänner—März); Abtheilung II. a. Heft II—III (Februar—März) und IV—V (April—Mai); Abtheilung II. b.: Heft IV—V (April—Mai); Abtheilung III: Heft I—IV (Jänner—April) und die

Monatshefte für Chemie Nr. VII (Juli) und Nr. VIII (August) 1889.

Se. kaiserl. und königl. Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog Ludwig Salvator und Se. Durchlaucht der regierende Fürst Johann von und zu Liechtenstein danken für die Wahl zu Ehrenmitgliedern der kaiserl. Akademie.

Für die Wahl zu ausländischen correspondirenden Mitgliedern dieser Classe sprechen ihren Dank aus die Herren Professor Stanislao Cannizzaro in Rom und Vice-Director Dr. Moriz Loewy in Paris.

Ferner bringt der Secretär Dankschreiben zur Kenntniss von der königl. italien. Botschaft in Wien, sowie von dem Municipium und der Communal-Bibliothek in Verona für die Betheilung dieser Bibliothek mit akademischen Publicationen, dann von der Direction der k. k. Universitätsbibliothek in Wien für die der letzteren im abgelaufenen Jahre zugekommenen Büchergeschenke.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt ein von der k. und k. Botschaft in Madrid eingesendetes Programm eines aus Anlass der im Jahre 1892 stattfindenden Feier der vor 400 Jahren erfolgten Entdeckung Amerika's ausgeschriebenen internationalen literarischen Concurses.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über die Schallgeschwindigkeit beim scharfen Schuss nach von dem Krupp'schen Etablissement angestellten Versuchen“.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freih. v. Ettingshausen übersendet eine Abhandlung: „Die fossile Flora von Schönegg bei Wies in Steiermark“, I. Theil.

Das c. M. Herr Prof. V. v. Ebner in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Das Kirschgummi und die krystallinischen Micelle“.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig in Wien übersendet eine Abhandlung von Dr. Leon Nencki aus Warschau, betitelt: „Das Methylmercaptan als Bestandtheil der menschlichen Darmgase“.

Herr Dr. Paul Oppenheim in Berlin übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Land- und Süsswasserschnecken der Vicentiner Eocänbildungen, eine paläontologisch-zoogeographische Studie“.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Spectralanalytischer Nachweis von Spuren eines neuen, der 11. Reihe der Mendelejeff'schen Tafel angehörigen Elementes, welches besonders im Tellur und Antimon, ausserdem aber auch im Kupfer vorkommt", von Prof. Dr. A. Grünwald an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
2. „Theorie über Störungen auf Weltkörpern bei Verlegung ihres Schwerpunktes", von Herrn J. Gerstberger in Krakau.
3. „Über das Wesen der toxaemischen Eclampsie und des toxaemischen Coma und die Begründung der Symptome", von Dr. Heinrich Leiblinger in Brody.

Der Secretär legt ferner einen vorläufigen Reisebericht des k. k. Hauptmann-Auditors Dr. Hugo Zapałowicz, ddo. Valparaiso, 19. Juni 1889, vor.

Herr Prof. Dr. J. Puluj aus Prag demonstrirt ein von ihm construirtes Telethermometer und überreicht eine darauf bezügliche Abhandlung.

Herr Dr. Victor Uhlig in Wien bespricht die Ergebnisse einer geologischen Reise in das Gebiet der goldenen Bistritz in der Moldau und in die angrenzenden Theile von Siebenbürgen und der Bukowina, welche er in diesem Sommer auf Veranlassung der kaiserl. Akademie und mit den Mitteln der Boué-Stiftung unternommen hat.

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: „Über Oxychinolinsulfonsäuren."

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bericht über den Allgemeinen Bergmannstag zu Wien, 3. bis 7. September 1888. Redigirt und herausgegeben von dem Comité des Bergmannstages. (Mit 12 Tafeln.) Wien, 1889; 8°.

International Polar Expedition, Report on the Proceedings of the United States Expedition to Lady **Franklin Bay, Grinnell Land.** Vol. II. By **Adolphus W. Greely.** Washington, 1888: 8°.

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. Reports on the scientific results. Published by Order of Her Majesty's Gouvernment. **Zoology**-Vol. XXIX. Text I and II. London, 1888.—Vol. XXX. I. Text: II. Plates. —Vol. XXXI. I. Text; II. Plates. London, 1889.

Zur Kenntniss einiger Derivate des *o*-Oxychinolins

von

E. Lippmann und **F. Fleissner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juli 1889.)

Das Amidooxychinolin wurde von O. Fischer und E. Renouf vor einiger Zeit dargestellt,[1] indem diese Forscher zunächst eine alkalische Lösung des Phenols mit einer salzsauren, der Sulfanilsäure versetzten und hierauf 1 Molecül Natriumnitrit hinzufügten. Der hier gebildete Azofarbstoff wurde mit Zinnchlorür zu Amidooxychinolin reducirt. Diese umständliche Methode wird durch nachfolgende Darstellung und Hydrirung der Nitrosoverbindung vereinfacht. Selbstverständlich war die Stellung der Amidogruppe zur Hydroxylgruppe massgebend für die des Nitrosorestes zur letzteren.

Nitrosoverbindung. Das Chlorhydrat desselben wird durch Eintragen von 25 *g* salpetrigsaurem Natrium in eine gut gekühlte wässerige Lösung von 50 *g* Oxychinolin in 100 *g* Salzsäure erhalten, und stellt eine orange gefärbte Krystallmasse vor, dieselbe ist in Wasser schwer löslich, etwas leichter in Salzsäure hältigem, doch tritt in beiden Fällen beim Kochen leicht Zersetzung ein und kann der Körper nur durch vorsichtiges Umkrystallisiren in schwach gelb bis braun gefärbten Blättchen oder Nadeln erhalten werden.

Die wässerige Lösung gibt mit kohlensaurem oder essigsaurem Natron versetzt einen gelatinösen Niederschlag, der nach

[1] Ber. 17, S. 1642.

kurzer Zeit krystallinisch wird. Zur Darstellung der freien Base ist es nicht nöthig, das salzsaure Salz durch Umkrystallisiren zu reinigen und im Wasser zu lösen; man rührt am vortheilhaftesten das noch feuchte Salz mit Wasser an und fügt in der Kälte solange Soda hinzu bis letztere vorwaltet. Der Niederschlag filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet, gibt aus Weingeist umkrystallisirt, schwach gelb bis grün gefärbte Nadeln, die in Benzol, Äther und Chloroform äusserst schwer löslich sind, vom Wasser gar nicht aufgenommen werden und sich bei 230° zersetzen.

0·1388 g gaben 0·3492 g CO_2 und 0·[illegible] g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für [illegible]
C	62·12	62·[illegible]
H	8·6[illegible]	[illegible]·14

Chloroplatinat. Wird die [illegible] in verdünnter Salzsäure gelöst mit Platinchlorid gefällt, so erhält man [illegible] glänzende Nädelchen, die sich beim Kochen mit [illegible] zersetzen. [illegible] g [illegible] beim Glühen [illegible] g Platin.

	Gefunden	Berechnet für [illegible]
Pt	[illegible]	[illegible]

[illegible] die Stellung der [illegible] zu bestimmen, [illegible] Wasserstoff [illegible]

[illegible]

Dieses wurde über Glaswolle filtrirt, abgesaugt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und das vom Schwefelzinn getrennte Filtrat eingeengt. Fällt man nun mit Natriumacetat, so erfolgt die Ausscheidung einer weissen, krystallinischen Verbindung, die, wie nachfolgendes Verhalten und Analysen zeigen, aus zweifach gechlortem Amidooxychinolin besteht. In der Mutterlauge befindet sich Amidooxychinolin.

Dichloramidooxychinolin. Feine, weiche, seidenglänzende Nadeln, die sich bei 160° C. zersetzen, in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Das Hydrochlorat bildet gelbe, in salzsäurehältigem Wasser schwer lösliche Nadeln, die durch Wasser leicht zersezt werden. Mit Salpetersäure und Silbernitrat erhitzt, erfolgt bald Ausscheidung von Chlorsilber.

I. 0·2409 *g* gaben mit Kalk geglüht, angesäuert, etc., mit Silbersalpeter gefällt, 0·2528 *g* Chlorsilber.

II. 0·1586 *g* Substanz lieferten, ebenso behandelt, 0·1955 *g* ClAg.

III. 0·153 *g* gaben 0·2626 *g* CO_2 und 0·0325 *g* Wasser.

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_3Cl_2NH_2NHO$
	I.	II.	III.	
Cl...	30.52	30·49	—	30·73
C ...	—	—	46·80	46·75
H ...	—	—	2·36	2·59

Was nun die Bildung dieses Dichloramidooxychinolins betrifft, so erfolgt dieselbe wahrscheinlich unter Einfluss der Salzsäure, analog der von Jäger[1] beschriebenen Bildung von Dichloramidophenol aus Nitrosophenol

$$C_9H_5(NO)OHN + 2HCl = H_2O + C_9H_3Cl_2NH_2OHN.$$

Man kann die Bildung dieser gechlorten Amidoverbindung vermeiden, wenn man anstatt mit Zinn mit Zinnchlorür hydrirt. Während die Reduction mit Zinn und HCl einige Zeit in Anspruch nimmt, erfolgt letztere sofort in der Kälte, so dass die Salzsäure nicht längere Zeit mit der Nitrosoverbindung auf dem Wasserbade in Berührung bleibt.

Amidooxychinolin. Diese Verbindung wird am besten durch langsames Eintragen der berechneten Zinnchlorürmenge in

[1] Ber. 8, 895.

das in Salzsäure suspendirte Chlorhydrat der Nitrosoverbindung erhalten. Das zunächst gebildete Zinndoppelsalz wird isolirt abgesaugt, mit H_2S entzinnt und das vom Schwefelzinn getrennte Filtrat concentrirt. Das in concentrirter Salzsäure schwer lösliche salzsaure Salz wird in gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln leicht erhalten. Das hieraus dargestellte Platindoppelsalz verliert beim Trocknen an der Luft leicht Salzsäure.

0·252 *g* bei 100° C. getrocknet, lieferten mit Silbernitrat versetzt, 0·3082 *g* Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_5NH_2HON+2HCl$
Cl	30·25	30·47

Das Amidooxychinolin selbst kann aus dem Chlorhydrat mittelst Soda und Extraction mit Äther gewonnen werden und stellt eine krystallinische Masse, die sich sehr bald an der Luft bräunt, vor. Zur Identificirung dieser Verbindung mit der von O. Fischer und Renouf dargestellten wurde dieselbe in das entsprechende Diooxychinolin nach folgender Methode überführt: 14 *g* Amidooxychinolin wurden in wenig H_2O gelöst und allmälig eine wässerige Lösung von 15 *g* Kaliumbichromat zugesetzt. Hierauf reducirt man das gebildete Chinon mit schwefliger Säure, bis diese vorwaltet. Nach einiger Zeit scheidet sich das sehr schwer lösliche, in orangerothen Nadeln krystallisirende Dioxychinolinsulfat aus, welches sich bei 220° C. zersetzt.

0·3274 *g* Sulfat gaben in H_2O gelöst, mit Chlorbaryum gefällt 0·1787 *g* Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $2C_9H_5(HO)_2N+H_2SO_4$
SO_4	22·47	22·85

Da in dem Chinon die beiden O-Atome in der Parastellung stehen, sowie bei diesem Dioxychinolin die beiden Hydroxylgruppen, so ist nicht zu zweifeln, dass die Nitrosogruppe die Parastellung zum Hydroxylreste in der Nitrosoverbindung einnimmt.

XX. SITZUNG VOM 17. OCTOBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft IV—VII (April—Juni 1889) des 98. Bandes, Abtheilung I der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich in Wien übersendet eine Abhandlung von A. Krug, betitelt: „Theorie der Derivationen".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Vorläufiger Bericht über eine geologische Reise in das Gebiet der goldenen Bistritz (nordöstliche Karpathen)", von Dr. Victor Uhlig, Privatdocenten an der k. k. Universität in Wien.
2. „Mittheilung betreffend die Aufstellung des Flugprincipes (zur Theorie der Luftschifffahrt)", von Herrn August Platte in Wien.
3. „Theorie der Kometen", von Herrn Johann Gerstberger in Krotendorf (k. k. Schlesien).

Ferner legt der Secretär ein von Frau Therese Hammerschmied in Wien eingesendetes Manuscript aus dem Nachlasse ihres verstorbenen Gatten, des k. k. Regierungsrathes Dr. Johann Hammerschmied, vor, welches über Erdbeben handelt.

Das w. M. Herr Hofrath L. v. Barth übersendet folgende Mittheilung von C. Etti als Nachtrag und Berichtigung zu dessen in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeit: „Zur Chemie der Gerbsäuren". [Sitzungsber. Bd. 98. Abth. II. b. (Juli-Heft 1889.)]

Herr Dr. Max Mandl in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über eine analytische Darstellung des Jacobi'schen Symbols und deren Anwendung."

Herr Ludw. G. Dyes aus Bremen, im Auftrage der *International Graphophone Company* in New-York, demonstrirt einen von Prof. Ch. S. Tainter, U. S. A. 1886, erfundenen phonographischen Apparat, welchen er Graphophon nennt.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Adamkiewicz, A., *Pachymeningitis hypertrophica* und der chronische Infarct des Rückenmarkes. Anatomisch und klinisch bearbeitet. (Mit 1 Tafel in Farbendruck.) Wien, 1890; 8°.

Christomanos, A. K., Handbuch der Chemie. II. Bd. III. Theil. Organische Chemie. (In neugriechischer Sprache.) Athen, 1889; 8°.

Publicationen für die internationale Erdmessung: Astronomische Arbeiten des k. k. Gradmessungs-Bureau, ausgeführt unter der Leitung des Hofrathes Theodor v. Oppolzer; nach dessen Tode herausgegeben von Prof. Dr. Edmund Weiss und Dr. Robert Schram. I. Bd. Längenbestimmungen. Wien, 1889; 4°.

Über Oxychinolinsulfonsäuren

von

E. Lippmann und **F. Fleissner.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. E. Lippmann
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. October 1889.)

Nachdem die Darstellung dieser Sulfonsäuren nur durch Verschmelzen von α- und β-chinolindisulfonsaurem Kalium mit Alkalien erreicht worden war, [1] erschien es wahrscheinlich, dass durch directe Behandlung des o-Oxychinolins mit Schwefelsäure isomere Sulfonsäuren entstünden, was durch nachfolgende Mittheilung bestätigt wird. Das Verhalten dieser Verbindungen gegen Alkalien und Oxydationsmittel soll Gegenstand einer später mitzutheilenden Untersuchung bilden.

o-Oxychinolinmonosulfonsäure. Dieselbe entsteht in ansehnlicher Menge beim längeren Erhitzen des Phenols mit englischer Schwefelsäure. In vortheilhafter Weise wurde, wie folgt, operirt:

1 Theil o-Oxychinolin wird mit 3 Theilen Vitriolöl circa drei Stunden in Einschmelzröhren auf 180° C. erhitzt. Der Röhreninhalt stellt nach dem Erkalten eine klare, schwach braun gefärbte, syrupdicke Flüssigkeit vor, die beim Öffnen der Röhren nur wenig SO_2 verliert. Die mit Wasser verdünnte klare Lösung scheidet, an einen kühlen Ort gestellt, nach einiger Zeit den grössten Theil der gebildeten Sulfonsäure krystallinisch aus. Bei gut geleiteter Operation darf die Mutterlauge mit Ammon nur einen geringfügigen Niederschlag geben. Die so erhaltene Sulfonsäure ist noch schwach braun gefärbt, wird durch Umkrystallisiren aus HCl-hältigem Wasser, Kochen mit wenig Zinnchlorür Entzinnen

[1] La Coste, Valeur Ber. 10 und 20.

mittelst Schwefelwasserstoff entfärbt und vollkommen rein in kleinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten, die bei langsamem Ausfällen beträchtliche Grösse erreichen können. Dieselben sind in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heisser, wie in concentrirter Salzsäure leicht löslich. Die Vermuthung, dass hier ein Chlorhydrat vorliege, hat sich nicht bestätigt. Alkohol löst nur wenig Säure, Äther nichts. Die wässerige Lösung der Säure reagirt stark sauer, gibt mit verdünnter Eisenchloridlösung eine grüne Färbung, mit essigsaurem Blei eine in Wasser schwer lösliche krystallinische Fällung, während Silber wie Quecksilbersalz in Wasser löslich erscheinen. Im zugeschmolzenen Capillarrohr schmilzt diese Säure unter Zersetzung bei 275° C. zu einer dicken, gelb gefärbten Flüssigkeit. Die Sulfonsäure enthält stets $1^1/_2$ Molekül Krystallwasser, wovon 1 Molekül bei 110° C. unter Verwitterung entweicht, während die Verflüchtigung des noch restirenden $^1/_2$ Moleküls erst bei 130° C. beobachtet wurde.

0·5014 *g* lufttrockene Säure verloren bei 110° C. 0·038 *g* H_2O, = 7·57%. Die Verbindung $C_9H_6NOSO_3H + 1^1/_2H_2O$ verlangt für den Verlust von 1 Molekül H_2O 7·14%. 0·6006 *g* derselben Substanz verloren auf 130° erhitzt 0·0642 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NOSO_3H + 1^1/_2H_2O$
H_2O =	10·68	10·71

I. 0·301 *g* der bei 110° C. getrockneten Substanz gaben nach Carius mit Salpetersäure von der Dichte 1·53 bei 200° C. erhitzt etc. mit Chlorbaryum gefällt, 0·2982 *g* Baryumsulfat.

II. 0·1644 *g* der bei 110° C. getrockneten Substanz lieferten mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·279 *g* CO_2 und 0·059 *g* H_2O.

III. 0·1826 *g* derselben Substanz gaben 0·3103 *g* CO_2 und 0·0566 *g* H_2O.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_9H_6NOSO_3H + ^1/_2H_2O$
S	13·6	—	—	13·67
C	—	46·28	46·34	46·15
H	—	3·98	3·38	3·31

0·204 *g* der lufttrockenen krystallwasserhältigen Substanz wurden verbrannt und gaben 0·3190 *g* CO_2 und 0·0777 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NOSO_3H+1^1/_2H_2O$
C	42·64	42·85
H	4·23	4·0

0·642 *g* der bei 110° C. getrockneten Säure verloren bei 130° C. 0·0215 *g* H_2O. Die Säure zeigte unzersetzten Habitus.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NOSO_3H+^1/_2H_2O$
H_2O	3·34	3·84

Kaliumsalz. Die in Wasser suspendirte Säure wird mit Kalilauge neutralisirt, eingedampft das Kalisalz mit Alkohol gefällt und aus Wasser umkrystallisirt. Schwach rosenroth gefärbte, glänzende Blättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind. Die Lösung dieses Salzes mit einer Kupfervitriollösung versetzt, liefert einen grünen, körnig krystallinischen, mit Sublimat einen gelben, krystallinischen Niederschlag.

0·4032 *g* des bei 120° C. getrockneten Salzes lieferten mit Schwefelsäure im Platintiegel benetzt, geglüht, 0·1315 neutrales Kaliumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NOSO_3Ka$
Ka	14·62	14·83

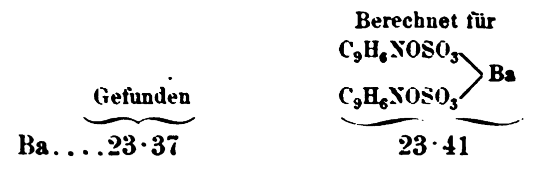
Silbersalz. Das vorher beschriebene Kaliumsalz wurde in H_2O gelöst, mit Silbernitrat versetzt, man erhält einen feinen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen rasch absetzt, ohne reducirt zu werden.

0·5057 *g* liessen beim Glühen 0·1663 *g* metallisches Silber zurück.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6NOSO_3Ag$
Ag	32·88	32·53

Baryumsalz. Die mit überschüssigem Baryumcarbonat gekochte Säure wurde heiss filtrirt, wo dann das Salz in schwach rosenroth gefärbten, in kalten Wasser schwer löslichen Kryställchen ausgeschieden wird.

0·2322 *g* des bei 110° C. getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure befeuchtet, geglüht, 0·0923 *g* schwefelsaures Baryum.



	Gefunden	Berechnet für $\begin{matrix} C_9H_6NOSO_3 \\ C_9H_6NOSO_3 \end{matrix}\Big> Ba$
Ba	23·37	23·41

---

o-Oxychinolindisulfosäure.

Diese Säure bildet sich in geringerer Menge bei der Darstellung der Monosulfosäure. Zweckmässig gelangt man auf folgende Weise zum Ziele:

25 *g* *o*-Oxychinolin werden mit 75 *g* Vitriolöl und 30 *g* wasserfreier Phosphorsäure fünf Stunden auf 200° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entweicht etwas schwefelige Säure, der Inhalt derselben wird, nachdem sich beim Verdünnen mit Wasser nichts ausscheidet, mit Kalkmilch neutralisirt, der gefällte Gyps und das Calciumphosphat mit genügenden Wassermengen ausgewaschen, die Filtrate wurden, nachdem dieselben am Wasserbade eingeengt waren, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, vom ausgeschiedenen Gyps getrennt, und das Filtrat hievon möglichst concentrirt. Der sich hiebei ergebende Rückstand wird mit Weingeist extrahirt, filtrirt, und vorsichtig mit einer alkoholischen Kalilösung gefällt, und der sich sofort ausscheidende Niederschlag des sauren oxychinolindisulfonsauren Kaliums abgesaugt, mit Weingeist gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise in kaltem Wasser schwer, dagegen in heissem leicht lösliche, weisse Kryställchen, von denen Alkohol nichts aufnimmt, deren wässerige Lösung schwach gelb gefärbt erscheint, saure Reaction zeigt, mit Eisenchlorid sich grün färbt. Silbernitrat fällt nur die concentrirte Lösung weiss, während schwefelsaures Kupfer einen feinen, in kaltem Wasser, wie in

verdünnter Schwefelsäure schwer löslichen, in Nadeln krystallisirenden grünen Niederschlag hervorruft. Die durch essigsaures Blei entstandene Fällung ist gelb und zeigt ebenfalls krystallinische Structur. Chlorbaryum, wie Chlorcalcium fällen eigelbe krystallinische Niederschläge, die in kaltem Wasser schwer löslich, sich beim Zusatz von Baryt oder Kalkhydrat leicht lösen.

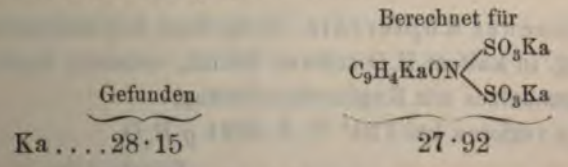
I. 0·5558 *g* des bei 120° C. getrockneten Kalisalzes gaben mit Schwefelsäure befeuchtet 0·1578 *g* Kaliumsulfat.

II. 0·506 *g* gaben nach Carius mit Salpetersäure oxydirt, mit $BaCl_2$ gefällt etc. 0·6636 *g* Baryumsulfat.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_9H_5NO\langle^{SO_3Ka}_{SO_3H}$
Ka	11·07	—	11·37
S	—	18·0	18·66

Basisches Kaliumsalz. Das in wenig H_2O suspendirte saure Kaliumsalz wird vorsichtig mit verdünnter Kalilauge neutralisirt, wobei allmälige Lösung desselben eintritt, die von einem Farbenwechsel der Flüssigkeit begleitet ist. Die nun concentrirte Lösung liefert mit Alkohol gefällt weisse, körnige, in Wasser zerfliessliche, in Weingeist sehr schwer lösliche Krystalle. Die wässerige, neutral reagirende Lösung wird durch salpetersaures Silber gelatinös gefällt. Bleizucker, Kupfervitriol und Sublimat fällen nicht die verdünnte Lösung, während $BaCl_2$ in concentrirter Lösung ein weisses, krystallinisches Präcipitat hervorbringt.

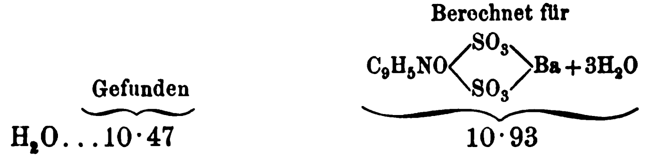
0·3248 *g* getrockneter Substanz gaben mit Schwefelsäure befeuchtet etc. 0·204 *g* Kaliumsulfat.



	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4KaON\langle^{SO_3Ka}_{SO_3Ka}$
Ka	28·15	27·92

Baryumsalz. Dasselbe wird aus dem saueren Kaliumsalz durch Fällen mit Baryumchlorid, Absaugen etc. erhalten und stellt eine gelbe, krystallinische Masse vor.

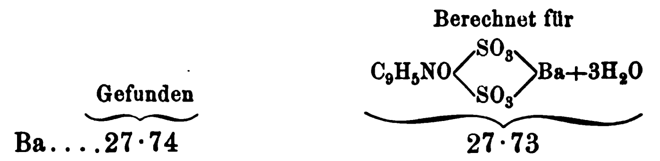
0·928 *g* verloren bei 130° C. 0·0972 *g* H_2O.



Gefunden — Berechnet für $C_9H_5NO\langle{}^{SO_3}_{SO_3}\rangle Ba+3H_2O$

H_2O...10·47 — 10·93

0·8107 *g* lieferten mit Schwefelsäure behandelt, geglüht 0·3826 *g* schwefelsaures Baryum.



Gefunden — Berechnet für $C_9H_5NO\langle{}^{SO_3}_{SO_3}\rangle Ba+3H_2O$

Ba....27·74 — 27·73

Fällt man eine Lösung des basischen Kaliumsalzes mit Chlorbaryum, so entsteht ein weisser, sehr schwer in Wasser löslicher Niederschlag, der wahrscheinlich die Zusammensetzung eines basischen Salzes zeigt.

Oxychinolindisulfonsäure. Dieselbe wird als weisse, hydroscopische, krystallinische Masse erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung des Baryumsalzes mit der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure ausfällt, das eingeengte Filtrat mit Alkoholäther versetzt, und den so erhaltenen abgesaugten Niederschlag trocknet. Die Säure zersetzt sich bei 200° C.

0·3744 *g* gaben nach Carius mit NO_3H oxydirt, mit Chlorbaryum gefällt 0·5510 *g* $BaSO_4$.



Gefunden — Berechnet für $C_9H_5NO\langle{}^{SO_3H}_{SO_3H}$

S.....20·21 — 20·98

Basisches Kupfersalz. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag, in kaltem H_2O schwer löslich, entsteht durch Fällen des Kaliumsalzes mit Kupfervitriollösung.

0·4738 *g* verloren bei 110° C. 0·0891 *g* H_2O.

Gefunden — Berechnet für C_9H_4cu[1]$OCu(SO_3)_2+5H_2O$

H_2O...18·80 — 18·47

---

[1] cu = 31·75.

0·223 *g* wasserfreier Substanz lieferten geglüht 0·0663 *g* Kupferoxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4cuONCu(SO_3)_2$
Cu	23·73	23·92

Diese durch die Ferien unterbrochene Untersuchung, sowie die Darstellung analoger Verbindungen des *p*-Oxychinolins soll fortgesetzt werden.

XXI. SITZUNG VOM 24. OCTOBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI (Juni 1889) des Bandes 98, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Alexander Agassiz in Cambridge (Mass.) dankt für seine Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Herr Dr. Theodor Gross, Privatdocent an der technischen Hochschule in Berlin, übersendet eine Abhandlung betitelt: „Chemische Versuche über den Schwefel".

Der Secretär legt folgende eingesendeten Abhandlungen vor:

1. „Über helle und trübe, weisse und rothe quergestreifte Musculatur" (I. Mittheilung), von Prof. Dr. Ph. Knoll an der k. k. deutschen Universität in Prag.
2. „Über die Wärmeausdehnung der Gase" (II. Theil), von Prof. P. Carl Puschl in Seitenstetten.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. Jan de Vries in Kampen (Holland): „Über gewisse Configurationen auf ebenen cubischen Curven".

Das w. M. Herr Hofrath Prof. v. Barth überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium des k. und k. Militär-Sanitätscomités von Oberarzt Dr. L. Niemiłowicz: „Über die Einwirkung des Bromwasserstoffs und der Schwefelsäure auf primäre Alkohole".

Über die Einwirkung des Bromwasserstoffs und der Schwefelsäure auf primäre Alkohole

von

Oberarzt Ph. et Med. Dr. **L. Niemiłowicz.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. und k. Militär-Sanitäts-Comité's in Wien.

Für die vorliegende Abhandlung habe ich mir die Aufgabe gestellt, zu ermitteln, ob es möglich ist, durch concentrirte Schwefelsäure den primären Alkoholen ein Wassermolekül zu entziehen und die gewissermassen im Entstehungszustande befindlichen Olefine sofort mit Brom zu sättigen, wodurch nicht nur eine einfache Darstellungsmethode der Dibromide gegeben, sondern auch eine bessere Ausbeute an denselben zu erwarten wäre. Um die Bromirung auszuführen schien mir Brom in Substanz nicht geeignet zu sein, und zwar sowohl wegen seiner schweren Vertheilbarkeit, als auch wegen der niederen Siedetemperatur, die eine Erhitzung der Mischung unmöglich macht.

Ich habe deshalb zu der Thatsache, dass wässerige concentrirte Bromwasserstoffsäure mit englischer Schwefelsäure theilweise freies Brom bildet, Zuflucht genommen und damit die gewünschten Resultate erzielt.

Nachdem bisher meines Wissens die Einwirkung beider Säuren auf einander nicht näher studirt wurde, muss ich Einiges darüber vorausschicken.

Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Schwefelsäure.

Wenn man wässerige Bromwasserstoffsäure in concentrirte Schwefelsäure eingiesst, so entwickeln sich Bromwasserstoff-

säure, schwefelige Säure und Brom, welches in Form einer rothen feinen Emulsion durch einige Zeit sich erhält.

Für die im Nachfolgenden zu beschreibenden Versuche, war es von Wichtigkeit, zu ermitteln, wie viel Brom bei einer gewissen Concentration der Bromwasserstoff- und Schwefelsäure frei wird und in welchem Verhältnisse die Brommenge zu der Reactionstemperatur und zu der Menge der beiden aufeinander reagirenden Säuren steht.

Zu diesem Zwecke habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die in einer unten stehenden Tabelle zusammengestellt sind.

Verwendet wurde eine Bromwasserstoffsäure vom Siedepunkt 125° (760 *mm*), specifischen Gewichte 1·490 (bei 15°) entsprechend 46·865% BrH, und eine Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·842 (bei 15° C.).

Die Einwirkung dieser beiden Säuren auf einander wurde folgendermassen ausgeführt.

Ein Fractionirkölbchen, in welchem ein Thermometer eingesenkt war, wurde mit einer gewogenen Menge Schwefelsäure beschickt und mit einem Scheidetrichter, in welchem sich eine gewogene Menge Bromwasserstoffsäure befand, derart luftdicht verbunden, dass sowohl die Ausflussmündung des Scheidetrichters, als auch die Kugel des Thermometers unter die Schwefelsäure tauchten. Die seitlich angebrachte Abzugröhre wurde knieförmig abgebogen und mit zwei Peligot'schen Röhren, welche Kalilauge vom specifischen Gewichte 1·27 enthielten, verbunden. Sie standen ihrerseits mit einer Luftpumpe in Verbindung, um jederzeit eine Saugwirkung ausüben zu können.

Das Einfliessen der Bromwasserstoffsäure in Schwefelsäure verursacht eine bedeutende Wärmeentwicklung. Bei vorsichtigem Zusatz von Bromwasserstoffsäure kann unter Anwendung von Kühlung und Erwärmung eine innerhalb 5° constante Temperatur des Säuregemisches erzielt werden. Unter allen Umständen tritt eine Rothfärbung in Folge ausgeschiedenen Broms ein, gleichzeitig entwickelt sich schwefelige Säure und nebenbei auch Bromwasserstoff, der aus der wässerigen Lösung ausgetrieben wird. Diese Producte entweichen zum grossen Theile schon während des Einfliessens und werden, da man mit Hilfe

der Pumpe saugt, durch die Peligot'schen Röhren durchgetrieben und dort von der Kalilauge absorbirt. Um die letzten Spuren Bromwasserstoffsäure der Reaction zuzuführen, wird heisse Luft durchgezogen.

Die von der Kalilauge absorbirte schwefelige Säure wird durch das gleichzeitig oder nachträglich übergehende Brom zu Schwefelsäure oxydirt und, wie ich mich durch viele Versuche überzeugt habe, ist die Menge der gebildeten Schwefelsäure äquivalent der doppelten Menge des freien Broms,[1] vorausgesetzt, dass die Kalilauge vollkommen frei von anderen oxydirbaren Substanzen gewesen ist.

Aber auch in diesem Falle kann man durch eine nachträgliche Oxydation der Lösung mit Kaliumpermanganat die ganze Menge der gebildeten schwefeligen Säure als Schwefelsäure erhalten und bestimmen.

Die Versuchsreihen und die Anordnung derselben ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Die Menge der verwendeten Bromwasserstoff-Schwefelsäure	Reactions-Temperatur	Die Menge des in Brom und Wasserstoff zerlegten Bromwasserstoffs in Percenten
1 : 4	0—5°	74·24%
	25—30	65·67
	55—60	62·39
	105—110	60·47
	165—170	38·82
1 : 10	0—5°	74·88
	25—30	66·24
	55—60	63·41
	105—110	61·89
	165—170	39·84

[1] In der concentrirten Schwefelsäure verlauft der Process, welcher durch die Bromwasserstoffsäure hervorgerufen wird, folgendermassen

$$SO_2\langle{}^{OH}_{OH} + 2BrH = SO_2 + 2Br + 2H_2O.$$

Also einem Äquivalent schwefeliger Säure entsprechen 2 Äquivalente Brom.

Aus diesen Versuchen, die unter ungefähr demselben Druck vorgenommen worden sind, geht:

1. die interessante Thatsache hervor, dass, je höher die Temperatur, desto geringer die Zersetsung der Bromwasserstoffsäure ist, und umgekehrt in niederen Temperaturen bedeutend mehr Brom frei wird;

2. dass die Menge des wasserentziehenden Mittels (Schwefelsäure) bis zu einem gewissen Grade die Bromentwicklung begünstigt.

Über diese obere Grenze hinaus ist die Grösse des Überschusses von kaum merkbarer Bedeutung. Anderseits habe ich mich überzeugt, dass es nicht rathsam ist, weniger Schwefelsäure als die vierfache Menge der Gesammt-Bromwasserstoffsäure zu nehmen und besonders für die technische Darstellung der unten beschriebenen Bromderivate möchte ich diese Menge als die unterste Grenze festhalten. Dazu kommt noch der häufig wichtige Umstand in Betracht, dass eine grössere Menge Schwefelsäure nicht so leicht als eine geringere durch Wasserbindung erwärmt wird und dass es deshalb mit grösseren Überschüssen leichter ist, eine constante Temperatur festzuhalten.

Auf diese Art ist es mir möglich geworden die Menge der Bromwasserstoffsäure zu bestimmen, welche diejenige Quantität Brom liefert, die zur Bildung der Dibromide nothwendig ist.

Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass die Wirkung von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure auf Alkohole zur Bildung der folgenden Producte Veranlassung geben kann.

In der Kalilauge geht Folgendes vor sich:

$$6Br + 6KHO = 5BrK + BrO_3K + 3H_2O$$

oder anders ausgedrückt:

$$6Br + 6KHO = 6BrK + 3H_2O + 3O.$$

Bei Anwesenheit der schwefeligen Säure wi[illegible]
säure oxydirt nach der Gleichung

$$6Br + 6KHO + 3SO\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} = [illegible]$$

wobei wieder ein Äquivalent [illegible]
entspricht.

$$\text{I. } R.CH_2.CH_2.OH + SO_4H_2 + Br_2 = \\ = RCHBr.CH_2Br + (SO_4H_2 + H_2O).$$

$$\text{II. } R.CH_2.OH. + SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = SO_2\left\langle\begin{matrix}OCH_2.R\\OH\end{matrix}\right. + H_2O.$$

$$SO_2\left\langle\begin{matrix}OCH_2.R.\\OH\end{matrix}\right. + BrH = SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + R.CH_2Br.$$

Ausserdem kann die Bromirung noch weitergehen, wobei sich auch höhere Bromide bilden.

Thatsächlich finden auch diese Reactionen statt.

Die Reaction nach der Formel II wird durch jenen Theil der Bromwasserstoffsäure besorgt, welcher sich nicht in Brom und Wasserstoff zerlegt hat und man kann z. B. aus Methyl und Äthylalkohol beinahe alles als Monobromid erhalten.[1]

Bei den höheren Alkoholen entstehen vorwiegend die Dibromide, da die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung im ersten Momente so gering ist, dass nur ein kleiner Theil des Alkohols durch die Bromwasserstoffsäure in das Monobromid verwandelt wird, während der Rest sich nach der Gleichung II zersetzt.

Ich habe mich nun überzeugt, dass jeder Alkohol (mit Ausnahme des Methyl- und Äthylalkohols) bei einer bestimmten Temperatur im Sinne der Gleichung I verändert wird und bei dieser Temperatur ein Maximum an Ausbeute von Dibromid liefert.

Diese Temperatur schwankt innerhalb gewisser Grenzen und ist für verschiedene Alkohole verschieden und geradezu für diese charakteristisch.

Ich werde diese Temperatur fortan als D e h y d r a t t e m p e r a t u r bezeichnen.

Eine Reihe von Versuchen, die ich ausgeführt habe, zeigt, dass diese Temperatur in einer bestimmten Beziehung zur Einwirkungsdauer und der Bromzahl (die Menge des in Schwefelsäure aufgelösten Broms) steht und ich werde in einer nächsten

[1] Diese Umstand hat schon Grosheintz Bulletin de la société chimique Bd. 30, pag. 98, benützt, um mit Hilfe von Bromkali und von Schwefelsäure us Allylalkohol das Allylbromid darzustellen.

Abhandlung über diese theoretisch nicht unwichtigen Verhältnisse weiter berichten. Für jetzt theile ich mit, dass die Maximalausbeute an Dibromid

für den Propylalkohol	bei	60°
Normalbutylalkohol	„	50
Isobutylalkohol	„	40
Isoamylalkohol	„	30° liegt.

Alle diese Dibromide werden folgendermassen dargestellt:

Man gibt in einen Kolben eine Menge Schwefelsäure, die dem vierfachen Gewicht der berechneten Bromwasserstoffsäure entspricht, verbindet denselben mit einem Scheidetrichter, dessen Auslauf neben einem Thermometer unter die Schwefelsäure taucht und anderseits mit einem schief nach aufwärts gerichteten Kühler, der mit zwei Waschflaschen mit Wasser und mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung steht. Mit der letzteren übt man eine Saugwirkung aus, die gerade genügt, um die Flüssigkeit aus dem Scheidetrichter in den Kolben überzuführen. Man muss sich den Apparat so herrichten, dass er jedesmal erwärmt und wieder gekühlt werden kann.

Die Reaction wird so eingeleitet, dass man in den gekühlten Kolben zuerst einige Cubikcentimeter Bromwasserstoffsäure (specifisches Gewicht 1·49) ablässt, umschwenkt und unter Kühlung Alkohol hineinlaufen lässt, ohne dass die Dehydrattemperatur erreicht wird. Dann setzt man wieder Bromwasserstoffsäure zu bis zur Trübung und Rothfärbung und erwärmt[1] bis auf die Dehydrattemperatur. Sobald sich die Flüssigkeit entfärbt, kühlt man den Kolben, setzt wieder Bromwasserstoffsäure zu, schwenkt um, erwärmt, lässt sich entfärben, kühlt ab und so weiter, bis die ganze Bromwasserstoffsäure verbraucht wurde. Zum Schluss erwärmt man beinahe bis zur Entfärbung und kühlt ab.

Die bei dieser Operation entstehenden Monobromide lösen sich in der warmen Schwefelsäure, während die Dibromide und die höheren Bromderivate in Form eines schweren Öles sich abscheiden.

[1] Man darf nicht zu lange warten, damit sich das abgespaltene Brom nicht absetzt, sonst geht der Vortheil der Methode verloren.

Man trennt sie ab, indem man die Schwefelsäure abgiesst und das ausgeschiedene Öl zuerst mit schwefeliger Säure (dieselbe befindet sich in genügender Quantität in den Waschflaschen) tüchtig schüttelt, dann mit Wasser, verdünnter Sodalösung, und schliesslich wieder mit Wasser wäscht.

Bei dieser Behandlung soll sich das Product entfärben und eine rein weisse Farbe annehmen. (Man trocknet es dann über Chlorcalcium und unterzieht es einer fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume).

Die abgegossene Schwefelsäure wird zur Gewinnung des Monobromides verwendet, indem man sie unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure erwärmt und abdestillirt.

Auf diese Art kann man die Operation beinahe mit quantitativer Ausbeute ausführen. Die überschüssige Bromwasserstoffsäure kann ebenfalls aus den Waschflaschen gewonnen und die Schwefelsäure direct im Kolben rectificirt werden.

Einwirkung des Bromwasserstoffs und der Schwefelsäure auf Methyl- und Äthylalkohol.

Die beiden Alkohole liefern nur Monobromide, und zwar Äthylalkohol nur das Äthylbromid, der Methylalkohol sowohl Monomethylbromid als auch Monobromäthan. Da der Methylalkohol keine Dehydrattemperatur besitzt, indem man eine vollständige Entfärbung der durch Brom gefärbten Schwefelsäure mit diesem Alkohol nicht erzielen kann, so hat man auch keinen Anhaltspunkt für das Temperaturoptimum. Bei höherer Temperatur bildet sich mehr, bei niederer weniger Monobromäthan.[1]

Das aus Schwefelsäure abdestillirte Öl bestand bei Äthylalkohol beinahe ausschliesslich aus einer nach Chloroform riechenden, leichtbeweglichen Flüssigkeit, die bei 39° siedete und deren Analyse folgende Resultate ergab:

I. 0·3678 *g* Substanz gaben 0·2894 *g* CO_2 und 0·1468 *g* H_2O.

II. 0·4021 *g* Substanz gaben 0·6935 *g* AgBr.

---

[1] Übereinstimmend mit der Thatsache, dass man dort, wo sich Methylen bilden sollte, immer das Äthylen bekommt

$$2CH_3OH - 2H_2O = C_2H_4.$$

	In 100 Theilen			Berechnet für C_2H_5Br
	C	H	Br	
I	22·06	4·11	—	C = 22·02%
II	—	—	73·28	H = 4·58
				Br = 73·40.

Der Methylalkohol gab bei der Destillation aus der Schwefelsäure nach Sättigung mit Bromwasserstoff

a) einen flüchtigen Körper, der in einer Kältemischung gesammelt bei 5° siedete,

b) einen anderen, der sich in dem bei 15° gehaltenen Waschwasser condensirte.

Der Körper *a* konnte wohl nichts Anderes als Methylbromid, der Körper *b*, der den Siedepunkt 39° und alle Eigenschaften des aus Äthylalkohol erzeugten Bromides zeigte, nichts Anderes als Monobromäthan sein.

Dibromide habe ich bei keinem der beiden Alkohole gefunden, obwohl der Äthylalkohol ganz deutlich eine Entfärbung der schwefelsauren Bromlösung zeigt.

Einwirkung auf den Normalpropylalkohol.

Wenn man Propylalkohol nach der gegebenen Vorschrift behandelt, so bilden sich hauptsächlich drei Körper.

Der eine geht theilweise in die Waschflasche über und kann aus der überstehenden mit Bromwasserstoff gesättigten Schwefelsäure abdestillirt werden, der zweite und dritte befinden sich in dem schweren Reactionsproducte unter der Schwefelsäure.

Der Körper eins und drei finden sich nur in geringen Quantitäten vor, der Körper zwei, der, wie ich gleich bemerke, das Dibromid ist, kann bis 60% der berechneten Menge rein gewonnen werden.

Der aus der Schwefelsäure unter Wasser abdestillirte Körper siedete bei 71° und zeigte folgende Zusammensetzung:

I 0·2933 *g* Substanz gaben 0·3167 *g* CO_2 und 0·1490 *g* H_2O.

II 0·4551 *g* Substanz gaben 0·6926 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für C_3H_7Br
	C	H	Br	
I	29·44	5·64	—	C = 29·27%
II	—	—	64·75	H = 5·69
				Br = 65·04.

Daraus folgt, dass der aus der Schwefelsäure abdestillirte Körper das Monobrompropan $CH_3 . CH_2 . CH_2Br$ ist.

Das schwere Öl welches die Körper zwei und drei enthält, muss im Vacuum fractionirt werden.

Diese Regel gilt nicht nur für die aus dem Propylalkohol gewonnenen Producte, sondern in viel höherem Masse für die entsprechenden Derivate der höheren Alkohole.

Es bilden sich, besonders wenn man die Dehydrattemperatur überschreitet, höhere Bromide, welche bei normalem Druck sich zersetzen und die Reindarstellung der Fractionen vereiteln würden.[1]

Meiner Erfahrung nach darf der Druck nicht höher als 150 *mm* Quecksilber sein.

Der Apparat zur fractionirten Destillation im Vacuum kann natürlich beliebig gemacht werden.

Am besten ist der von J. W. Brühl[2] oder der von Spencer B. Newbury[3] angegebene.

Ich habe bei dem Brühl'schen Apparat die Vereinfachung getroffen, dass der Deckel an der Revolvervorlage durch einen paraffinirten Korkstöpsel mit drei Bohrungen vertauscht wurde, in welche ein Vorstoss für den Fractionirkolben, die Axe des Eprouvettengestells und ein Saugrohr für die Luftpumpe eingesetzt waren.

Auf diese Art fractionirend erhielt ich aus dem Reactionsproducte des Propylalkohols:

---

[1] Um die Bildung der höheren Bromide auf ein Minimum zu reduciren, muss man sich genau an die Dehydrattemperatur halten und nur die für das Dibromid berechnete Menge Bromwasserstoffsäure verwenden.

[2] Berichte der deutschen chemischen Gesellsch., XXI, S. 3339.

[3] Americ. chem. Journ. 10. S. 362.

Einen Theil, der bei 150 *mm* Druck zwischen 85° und 95° und einen anderen, der bei demselben Druck zwischen 140° und 148° überging.

Da beide Fractionen auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillirbar sind, so reinigte ich beide Fractionen bei gewöhnlichem Luftdruck und bekam aus dem ersten Theile einen Körper, der bei 138° überging und sich als Dibrompropan (Siedepunkt 141·6 corr.) erwies.

Die Analysen dieses Körpers ergaben:

I 0·2770 *g* Substanz gaben 0·1790 *g* CO_2 und 0·0705 *g* H_2O.
II 0·3210 *g* Substanz gaben 0·6031 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_3H_6Br_2$
	C	H	Br	
I	17·62	2·81	—	C = 17·82%
				H = 2·97
II	—	—	79·44	Br = 79·21.

Die Menge des auf diese Art hergestellten Dibrompropans entsprach 60% der berechneten und es empfiehlt sich diese Methode für die technische Bereitung besser als die bisher geübte (Darstellung des Propylens und Sättigung desselben mit Brom).[1]

Der Siedepunkt, dieses Propylendibromides weist darauf hin, dass ihm die Formel $CH_3.CHBrCH_2Br$ zukommen muss.

Aus der Vacuumfraction 140—148° erhielt ich durch Fractionirung bei 100 *mm* Quecksilberdruck einen Körper, der bei 125—130° siedete und folgende Zusammensetzung zeigte:

I. 0·4800 *g* Substanz gaben 0·2272 *g* CO_2 und 0·0787 *g* H_2O.

In 100 Theilen		Berechnet für $C_3H_5Br_3$
C	H	
12·89	1·82	C = 12·81%
		H = 1·78

Diese Fraction bei gewöhnlichem Luftdruck rectificirt ging zwischen 209 und 210 über.

---

[1] Vergleiche Reynold's. Liebig's Annalen 77. S. 120. Cahour's Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie. Jahrgang 1850. S. 496.
Würtz. Liebig's Annalen. Band 104. S. 244.

Die Analyse dieser Fraction ergab:

I 0·3810*g* Substanz gaben 0·1497*g* CO_2 und 0·0532*g* H_2O.
II 0·3331*g* Substanz gaben 0·6717*g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_3H_5Br_3$
	C	H	Br	
I	13·01	1·55	—	C = 12·81%
II	—	—	85·71	H = 1·78
				Br = 85·41

Eine vorhergehende Fraction 208—209° ergab beinahe dieselben Bromprocente, nämlich

0·4484 *g* Substanz gaben 0·9036 *g* AgBr entsprechend 85·75% Brom.

Es ist mir nicht gelungen, diesen Körper zum Erstarren zu bringen und dürfte daher diese Fraction aus einem Gemische von isomeren Tribrompropanen bestehen.

Einwirkung auf den Normalbutylalkohol.

Das Monobromid des Normalbutylalkohols mit dem Siedepunkte bei 100° wurde sowie die anderen Monobromide aus der abgegossenen Schwefelsäure gewonnen.

Die Analyse des unter Wasser aufgefangenen mit Chlorcalcium getrockneten Destillates ergab:

I 0·2332*g* Substanz gaben 0·3008*g* CO_2 und 0·1375*g* H_2O.
II 0·4310*g* Substanz gaben 0·5918*g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für C_4H_9Br
	C	H	Br	
I	35·17	6·55	—	C = 35·04%
II	—	—	58·42	H = 6·57
				Br = 58·39.

Es ist also, wie erwartet, das Normalbutylbromid:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.Br.$$

Das Gemisch der höheren Bromide, welches bei 150*mm* Druck fractionirt wurde, geht grösstentheils bei 100—110 über, der Rest destillirt zwischen 145—150°.

Wenn man die erstere Fraction durch Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck rectificirt, so geht bei 153°—154° der grösste Theil derselben in Form eines farblosen Öles über, welcher folgende Zusammensetzung zeigt:

I 0·2242*g* Substanz gaben 0·1825*g* CO_2 und 0·0759*g* H_2O.
II 0·4111*g* Substanz gaben 0·7142*g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für C_4H_8Br
	C	H	Br	
I	21·75	3·79	—	C = 22·22%
II	—	—	73·92	H = 3·71
				Br = 74·07.

Der Siedepunkt zeigt darauf hin, dass es sich hier nicht um das Normalbutylenbromid $CH_3.CH_2.CHBrCH_2Br$, Siedepunkt 165·6—166°, handeln dürfte.

Es gelang mir bisher leider nicht, weder nach der Methode von Eltekow,[1] noch durch Überführung des Dibromides in ein Dicyanid und die demselben entsprechende Säure die Stellung der Bromatome mit Sicherheit zu ermitteln.

Ich gedenke diese Frage zum Gegenstande der nächsten Mittheilung zu machen.

Die Menge des gebildeten Dibromides ist weitaus grösser als die der anderen Bromderivate und die Ausbeute eine sehr befriedigende zu nennen.

Die Vacuum (150*mm*)-Fraction 145—150° besteht aus einer geringen Menge eines Tribromides, das bei gewöhnlichem Druck gegen 220° unter Zersetzung siedete.

Die Analyse dieses Körpers ergab:

I 0·4522*g* Substanz gaben 0·2632*g* CO_2 und 0·0820*g* H_2O.
II 0·4040*g* Substanz gaben 0·7756*g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_4H_7Br_3$
	C	H	Br	
I	15·87	2·01	—	C = 16·27%
II	—	—	81·65	H = 2·37
				Br = 81·36.

[1] Journal der russischen chemischen Gesellschaft, Band 10, S. 219.

Einwirkung auf den Isobutylalkohol.

Das Monobromid lässt sich wie bei den früher erwähnten Alkoholen aus der Schwefelsäure abdestilliren. Es siedet bei 92° und ist nach den bisher gemachten Erfahrungen wohl nichts Anderes als $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CHCH_2Br$.

Eine Analyse dieses Körpers habe ich nicht ausgeführt.

Das schwere Öl, welches höhere Bromide enthält und, wie in der allgemeinen Vorschrift bemerkt, vollkommen farblos sein soll, wurde einer fractionirten Destillation bei 150 *mm* Druck unterzogen.

Dasselbe liess sich in zwei Hauptantheile scheiden, von denen einer zwischen 90—100°, der andere zwischen 137—140 siedete.

Aus der ersten Fraction wurde dann zwischen 149—150° ein farbloser Körper abgeschieden, dessen Analyse folgende Zahlen gab:

I 0·3537*g* Substanz gaben 0·2898*g* CO_2 und 0·1199*g* H_2O.
II 0·1969*g* Substanz gaben 0·1531*g* CO_2 und 0·0632*g* H_2O.
III 0·3573*g* Substanz gaben 0·6224*g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_4H_8Br_2$
	C	H	Br	
I	22·86	3·76	—	C = 22·22%
II	21·72	3·57	—	H = 3·70
III	—	—	74·12	Br = 74·08.

Da der Siedepunkt 147—150° mit dem für Isobutylenbromid bestimmten (148—149°) zusammenfällt, so kann man wohl dem obigen Körper die Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CBrCH_2Br \text{ zusprechen.}$$

Die Menge desselben entspricht ungefähr 30% der berechneten, der Rest fällt hauptsächlich auf Kosten des Tribromides.

Das Tribromid des Isobutylalkohols wurde durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigt.

Es siedet unversetzt bei 180° und 340 *mm*
bei 173° und 240 *mm*
bei 137° und 100 *mm*.

Bei gewöhnlichem Druck lässt es sich nicht unzersetzt destilliren, es geht unter theilweiser Zersetzung bei 200° über.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen:

I 0·2688 *g* Substanz gaben 0·1612 *g* CO_2 und 0·0491 *g* H_2O.
II 0·2562 *g* Substanz gaben 0·4858 *g* AgBr.
III 0·19835 *g* Substanz gaben 0·3801 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_4H_7Br_3$
	C	H	Br	
I	16·35	2·04	—	C = 16·27%
II	—	—	80·67	H = 2·37
III	—	—	81·55	Br = 81·36.

Man kann wohl diesem Körper die Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle CBrCHBr_2$$ zusprechen.

Einwirkung auf den Isoamylalkohol.

Sowie die Reaction auf Isobutylalkohol nicht so glatt vor sich geht wie bei Propyl- und Normalbutylalkohol, und sich bei dem Isopropylcarbinol eine grössere Menge Tribromides bildet, als bei seinem Isomeren, so ist das in noch viel höherem Masse bei Isoamylalkohol der Fall. Es ist mir überhaupt nicht gelungen, ein Dibromid darzustellen.

Die Hauptmasse des Reactionsproductes bildet ausser dem Amylbromid das Tribrompentan.

Das Monobromid des Amylalkohols lässt sich sehr leicht und rein aus der Schwefelsäure abdestilliren, siedet bei 120° und zeigt folgende Zusammensetzung:

0·2262 *g* Substanz gaben 0·3299 *g* CO_2 und 0·1527 *g* H_2O.

In 100 Theilen		Berechnet für $C_5H_{11}Br$
C	H	
39·74	7·50	C = 39·77%
		H = 7·28%

Durch die Fractionirung des in Schwefelsäure unlöslichen Öles bekam ich einen Körper, der sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren lässt, sondern unter geringer Zersetzung bei 222 übergeht.

Er siedet unzersetzt bei 175° und 100 *mm* Druck.

Die Analysen dieses Körpers ergaben:

I 0·4306 *g* Substanz gaben 0·3042 *g* CO_2 und 0·1167 *g* H_2O.
II 0·4180 *g* Substanz gaben 0·2988 *g* CO_2 und 0·1002 *g* H_2O.
III 0·4031 *g* Substanz gaben 0·7398 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_5H_9Br_3$
	C	H	Br	
I	19·26	3·01	—	C = 19·41%
II	19·46	2·71	—	H = 2·92
III	—	—	77·19	Br = 77·67.

Ich habe einen Versuch gemacht, diesen Körper mit feuchtem Silberoxyd zu oxydiren. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur geht diese Oxydation erst nach mehreren Tagen vor sich. Viel leichter, wenn man mehrere Stunden am Wasserbade mit Rückflusskühler erhitzt. Es bildet sich ein angenehm riechendes Öl, welches gegen 98° siedet und dessen Analyse auf die Formel $C_5H_{10}O_2$ stimmt.

Diese Frage habe ich vorläufig nicht weiter verfolgt.

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchungen zusammen, so ergibt sich:

1. Dass, bei der gegenseitigen Einwirkung der Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure die Bildung des freien Broms im umgekehrten Verhältnisse zur Temperatur und bis zu einem gewissen Grade im geraden Verhältnisse zu der Menge der Schwefelsäure steht.

2. Dass in der Einwirkung des Bromwasserstoffs und Schwefelsäure auf Alkohole eine neue Bromirungsmethode gegeben ist, welche leichter und mit besserer Ausbeute als bisher aus manchen primären Alkoholen Dibromide und Tribromide rein darzustellen erlaubt.

3. Dass aus dem Methyl- und Äthylalkohol keine Di- und Tribromide, aus dem Isoamylalkohol keine Dibromide erhalten

worden sind, die anderen Alkohole aber in verschiedener Menge sowohl Mono-, als Di- und Tribromide bilden.

4. Dass, im Gegensatze zu den normalen Alkoholen, diejenigen Alkohole, welche die Isopropylgruppe enthalten, viel leichter durch Schwefelsäure angegriffen werden und Tribromide leichter bilden als die Normalalkohole.

6. Dass alle höheren primären Alkohole bei einer ganz bestimmten Temperatur (Dehydrattemperatur) bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und Schwefelsäure eine Maximalausbeute an Dibromiden liefern.

Spectralanalytischer Nachweis von Spuren eines neuen, der eilften Reihe der Mendelejeff'schen Tafel angehörigen Elementes, welches besonders im Tellur und Antimon, ausserdem aber auch im Kupfer vorkommt

von

Dr. Anton Grünwald,

o. ö. Professor der Mathematik an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. October 1889.)

I.

Vor etwa zwei Jahren wurde ich von Professor W. N. Hartley in Dublin auf eine Reihe von sehr nahen Übereinstimmungen zwischen Wellenlängen verschiedener Elemente im Ultraviolett aufmerksam gemacht, welche er in seinen „Measurements of the wavelengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances“ Philos. Transact. London. Part I. 1884, p. 134 u. 135 in zwei Tafeln zusammengestellt hatte. Er bemerkte jedoch dabei zugleich, dass er unter mehr als 3000 Linien nur sehr wenige Coïncidenzen gefunden habe.

Da ich damals gerade durch andere Arbeiten ganz in Anspruch genommen war, konnte ich dieser Sache, so interessant sie auch war, nicht näher treten. Ich wurde jedoch in der neuesten Zeit bei Gelegenheit von Vergleichungen verschiedener Spectra wiederholt auf mehrere sehr nahe Übereinstimmungen zwischen gewissen Wellenlängen, namentlich des Tellur-, Antimon-, und Kupfer-Spectrums geführt, fand aber dabei, dass ihre Zahl eine viel grössere war, als Hartley meinte. Ich erkannte auch bald den Grund davon. Hartley hatte, gleich Anderen, nur solche Linien verschiedener Spectra als wirklich mit einander ver-

gleichbar angesehen, welche nicht nur in ihren Wellenlängen, sondern auch in ihrer äusseren Erscheinung übereinstimmten.

So richtig und nothwendig aber die letztere Anforderung bei der Identificirung von Linien eines und desselben Stoffes ist, welcher sich bei zwei verschiedenen Beobachtungen und Messungen unter gleichen Umständen befunden hat, so unrichtig und unberechtigt ist sie bei der Vergleichung von Linien von übereinstimmenden Wellenlängen, welche demselben Stoffe unter verschiedenen Umständen gehören.

Angenommen, ein Element X befinde sich in zwei verschiedenen Stoffen A und B, welche Legirungen oder Gemische, ja selbst chemische Verbindungen der in ihnen enthaltenen Elemente sein können, wenn nur das Element X in ihnen keine chemische Volumänderung (Condensation oder Dilatation) erfährt.

Dann wird das Element X in beiden Stoffen zwar Strahlen von gleichen Wellenlängen aussenden; dieselben werden jedoch im Spectrum des Stoffes A meistentheils sowohl *a)* nach Intensität, als auch *b)* nach anderen Merkmalen ihrer äusseren Erscheinung von den entsprechenden Strahlen im Spectrum des Stoffes B verschieden sein.

a) Nach ihrer Intensität verschieden, weil die Amplituden der Atomtheilchen, welche im umgebenden Äther Strahlen von irgend einer Wellenlänge erzeugen, von anderen mit ihnen rhythmisch schwingenden Atomtheilchen der übrigen Componenten in dem Stoffe A anders modificirt werden können, als im Stoffe B.

(Bezüglich der „Atomtheilchen“ siehe die Definition der chemischen Atome in meiner „Mathematischen Spectralanalyse des Magnesiums und des Kohlenstoffes“ S. 5, 6 und beachte, dass die Bnzeichnung „Atomtheilchen“ zwar einen philologischen, aber keinen realen Widerspruch in sich enthält, weil die chemischen Atome eben nur relativ, während der bekannten Processe, ungetheilt bleibende Körperchen, nicht absolut untheilbare Wesen: ἄτομοι sind.)

b) Nach anderen Merkmalen ihrer Erscheinung verschieden; weil die Componenten, welche in A und B neben X vorkommen, Linien erzeugen können, die verschieden vertheilt,

unmittelbar neben eine bestimmte Linie λ des Elementes X fallen, und der letzteren im Spectrum von A ein Aussehen geben können, welches von dem der gleich brechbaren Linie λ desselben Elementes im Spectrum des Stoffes B gänzlich verschieden ist, so dass sie z. B. im Spectrum von A auf der Seite grösserer Brechbarkeit neblig erscheint, während sie im Spectrum von B zu beiden Seiten von Nebel umgeben ist, oder mit den sie zunächst umgebenden Linien zu einem Bande verschwimmt etc. [1]

Würde man nun zwei derartige Strahlen gleicher Brechbarkeit, deren Linien in den Spectren der Stoffe A und B verschiedene äussere Merkmale bezüglich ihrer Intensität und nächsten Umgebung aufweisen, nicht als zu demselben Elemente X gehörig ansehen, und als nicht mit einander vergleichbar erklären, so würde man sich offenbar im Irrthume befinden, und sich selbst die Analyse und das Verständniss der Spectren der erwähnten Stoffe unmöglich machen.

„Bei der Vergleichung der Spectra verschiedener Stoffe A, B..., welche in der Absicht vorgenommen wird, etwaige Spuren gemeinsamer Elemente in denselben zu entdecken, sind nur die Wellenlängen der Linien massgebend; die äussere Erscheinung der letzteren kommt erst bei der Untersuchung der Beziehungen zwischen den verschiedenen in den obigen Stoffen vorkommenden Elementen in Betracht."

Stellen wir uns jetzt vor, der Stoff A enthalte eine gewisse Gewichtsmenge des Elementes X. Diese werde nun allmälig vermindert, ohne die Gewichtsantheile der übrigen Componenten von A, welche von X chemisch unabhängig sind, zu ändern. Nur in dem Falle, wenn X innerhalb A auch in chemischen Verbindungen mit anderen Elementen, etwa mit Y, von der Form XY vorkommen sollte, welche mit keiner chemischen Condensation von X verbunden sind, soll auch der Gewichtsantheil des jeweilig

---

[1] Ja es ist sogar nicht ausgeschlossen, dass kleine, bloss physikalische Variationen einer und derselben chemischen Condensation von X in A und B kleine, von einander verschiedene Variationen der zu X gehörigen Wellenlängen, und dadurch kleine Differenzen der letzteren von mehreren Hundertsteln bis zu wenigen Zehnteln einer Angström'schen Einheit in A und B erzeugen können.

mit X verbundenen Elementes Y proportional zugleich mit X vermindert werden, eine Voraussetzung, welche für den Fortbestand der Verbindungen von der Form XY bei Verminderung des Gewichtsantheiles von X nothwendig ist. Verbindungen des Elementes X mit anderen, welche nur unter Condensation (also unter chemischer Volumänderung) der Componenten zu Stande kommen, sollen, wie bereits früher angenommen wurde, nicht in A vorkommen. Die Gewichtsverminderung von X soll unter den obigen Voraussetzungen so weit gehen, dass schliesslich nur mehr Spuren von X in dem so veränderten Stoffe A, welcher dann A' heissen möge, übrig bleiben.

Welchen Einfluss werden derartige Veränderungen auf das Spectrum von A haben? Oder mit andern Worten, welche Unterschiede werden zwischen den Spectren der Stoffe A und A' zu erwarten sein?

Es ist bereits von den Professoren G. D. Liveing und J. Dewar in Cambridge, England, auf Grund einschlägiger Beobachtungen bemerkt worden, dass in solchen Fällen in der Regel alle sichtbaren Strahlen (überhaupt die Strahlen geringerer Brechbarkeit) rascher an Intensität bis zum Verschwinden abnehmen, als die Strahlen grosser Brechbarkeit, insbesondere die ultravioletten; so dass schliesslich, wenn schon alle sichtbaren Strahlen von X im Spectrum des Stoffes A' ganz verschwunden sind, doch noch die ultravioletten, namentlich die brechbarsten) Strahlen von X im Spectrum A' auf der photographischen Platte sichtbar und messbar sind, selbst dann, wenn sich in A' nur mehr eine so geringe Spur des Elementes X befindet, dass sie durch directe chemische Analyse nur bei fabriksmässiger Aufarbeitung sehr grosser Mengen des Stoffes A' in wägbarer Menge nachgewiesen werden könnte.

Meine Erklärung dieser Erscheinung ist sehr einfach. **Bei gleicher Amplitude** der Schwingungen werden die **schnelleren** Schwingungen der Strahlen grösserer Brechbarkeit, insbesondere der ultravioletten, eine grössere Energie besitzen, also auch unter sonst gleichen Umständen eine grössere Wirksamkeit auf die photographische Platte ausüben, als die langsameren Schwingungen von Strahlen geringerer Brechbarkeit, wie die sichtbaren oder gar die infrarothen.

Ein etwas abweichendes Verhalten können unter den angegebenen Verhältnissen einzelne minder brechbare Strahlen λ des Elementes *X* in dem Falle aufweisen, wenn die übrigen Componenten, welche in *A'* neben einer Spur von *X* vorkommen, Atomtheilchen enthalten, die mit grosser Intensität und rhythmisch mit dem Strahle λ schwingen. In einem solchen Falle können die Atomtheilchen von *X*, welche im umgebenden Äther den Strahl λ erzeugen, durch die rhythmisch verwandten Strahlen, welche die erwähnten Componenten dem Äther einprägen, eine solche Verstärkung ihrer Schwingungsamplitude erfahren, dass die von ihnen ausgehenden intensiveren Strahlen λ mit der Abnahme der Gewichtsmenge von *X* in *A* nicht so rasch verblassen und schliesslich erlöschen, als es sonst der Fall wäre, und als es vielleicht bei benachbarten Strahlen von *X*, die eine solche Verstärkung wegen Mangel an ihnen rhythmisch verwandten Strahlungen der übrigen Componenten von *A* nicht erfahren, wirklich der Fall ist.

Hieraus folgt, dass „für die Aufsuchung von Spuren bekannter oder noch unbekannter Elemente *X* im Spectrum eines Stoffes *A* die Untersuchung des brechbarsten, insbesondere also des ultravioletten Theiles des Spectrums von *A*, eventuell seine Vergleichung mit anderen bekannten Spectren massgebend ist."

II.

Professor W. N. Hartley und W. E. Adeney haben in den bereits erwähnten „Measurements of the wavelengths etc." Phil. Transact. London. Part. I. 1884 ihre Messungen der Wellenlängen der brechbarsten Strahlen der Luft, des Mg, Zn, Cd, Al, Jn, Tl, **Cu**, Ag, C, Sn, Pb, **Te**. As, **Sb**, Bi und Hg mitgetheilt. Ihre Methode war im Wesentlichen die alte Cornu'sche (p. 66). Als Bezugslinien wurden die wohldefinirten Linien einer Kadmium-Zinn-Legirung benützt; so dass die für die verschiedenen Metalle erhaltenen Wellenlängen untereinander vollkommen vergleichbar sind. (p. 88).

Wenn es daher nothwendig werden sollte (siehe weiter unten!), die von den Verfassern in ihren Tafeln gegebenen Wellenlängen zu rectificiren, so könnte dies mit Hülfe einer Interpolationscurve geschehen, welche aus den Angaben ihrer Mikrometer-

scala und aus den zugehörigen verbesserten Wellenlängen abzuleiten wäre (p. 90).

Eine einfachere Methode, welche ich „die Methode der Fehlerdifferenzencurven“ nennen will, führt jedoch in diesem und in ähnlichen Fällen leichter und rascher zu demselben Ziele.

Nach dieser Methode stellt man sich zunächst innerhalb des correcturbedürftigen Wellenlängengebietes die fehlerhaften Wellenlängen λ_a von möglichst vielen, nahe aneinanderliegenden Linien, nebst deren genaueren Werthen λ_w zusammen, und bestimmt die relativen Fehler der ersteren gegen die letzteren: $\lambda_w - \lambda_a = \lambda_{a,w}$, welche offenbar die Differenzen ihrer unbekannten wahren Fehler sind. Die zu corrigirenden Wellenlängen λ_a (z. B. Hartley's Zahlen) werden zu **Abscissen**, die relativen Fehler oder Abweichungen $\lambda_{a,w}$ dagegen nach einem, im Vergleiche zu dem für die Abscissen gewählten, stark vergrösserten Massstabe zu **Ordinaten** genommen, auf Millimeterpapier die zu den gegebenen Coordinaten λ_a, $\lambda_{a,w}$ gehörigen Punkte construirt, und dieselben durch eine stetig gekrümmte Linie so verbunden, dass die Bögen zwischen zwei aufeinander folgenden Punkten möglichst wenig von geraden Linien abweichen.

Will man nun für irgend eine (zwischen den ursprünglich gegebenen fehlerhaften liegende) Wellenlänge λ_a des correcturbedürftigen Gebietes deren genaueren Werth ermitteln, so entnehme man aus der Zeichnung die zur Abscisse λ_a gehörigen Ordinate $\lambda_{a,w}$ und addire diese zu der gegebenen fehlerhaften Wellenlänge λ_a. Die so gefundene Zahl $\lambda_a + \lambda_{a,w} = \lambda_w$ ist dann die gesuchte richtigere Wellenlänge.

Ähnlich wie Hartley und Adeney haben auch die Professoren G. D. Liveing und J. Dewar die ultravioletten Spectren einer Reihe von Elementen mit grosser Sorgfalt und Genauigkeit beobachtet, und die Ergebnisse ihrer Messungen in den Philos. Transact. London 1883. Vol. 174. Part I. „On the ultraviolet spectra of the elements“ (**Fe**, **Cu**, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, **Zn**, Au, **Tl**, **Al**, **Pb**, **Sn**, **Sb**, **Bi**, **C**) und den Phil. Transact. 1888 („Cobalt und Nickel“) mitgetheilt.

Diese Messungen setzen uns nun in den Stand, die von Hartley und Adeney einerseits, von Liveing und Dewar anderseits bestimmten Wellenlängen identischer Linien in ver-

schiedenen Spectren, (**Cu**, Zn, Tl, Al, Pb, **Sn**, **Sb**, **Bi**, **C** ....) mit einander zu vergleichen, deren relative Fehler (Abweichungen) zu ermitteln, und die Fehlerdifferenzencurve für den Übergang von den Hartley-Adeney'schen zu den entsprechenden Liveing-Dewar'schen Zahlen zu construiren.

Die Bestimmungen

1. der Wellenlängen des Kadmiums nach Rowland's Methode durch L. Bell in Baltimore („The ultraviolet spectrum of cadmium" American Journal of Science 1886. 3. series. Vol. 31. p. 426—431), von welchen neuestens mehrere auch von Liveing und Dewar gemessen wurden (siehe deren obige Schrift über Kobalt und Nickel, p. 232, 233)

2. der Wellenlängen des Kupfers im Ultraviolet von 2369·9 bis 1944·1 Rowl. Scala, und deren Zusammenstellung mit entsprechenden Messungen von Liveing und Dewar, sowie von Hartley und Adeney durch J. Trowbridge und W. C. Sabine („On wavelengths of metallic spectra in the ultraviolet" Proceed. of the American Academy, auch Philos. Magazine 1888, p. 342—353), endlich

3. die werthvollen Messungen der Eisenlinien durch Kayser und Runge („Über die Spectra der Elemente." Berlin 1888) und deren Zusammenstellung mit entsprechenden Messungen von Liveing und Dewar, Cornu, Thalén und Vogel dürften schon jetzt die Reduction der nach der älteren Cornu'schen Methode ausgeführten Messungen mehrerer Beobachter auf die letzterwähnten nach der genaueren und verlässlicheren Rowland'schen Methode durchgeführten ermöglichen.

Von besonderem Interesse ist in dieser Beziehung die Construction der Fehlerdifferenzencurven für den Übergang von den Hartley-Adeney'schen und Liveing-Dewar'schen Zahlen zu den von L. Bell, Trowbridge und Sabine und von Kayser und Runge angegebenen.

Die Vergleichung der Wellenlängen der sowohl von Liveing und Dewar, als auch von Hartley und Adeney gemessenen und mit Sicherheit identificirbaren Linien verschiedener Elemente lehrt, dass die Wellenlängen λ von Hartley und Adeney für $\lambda > 2370$ gut mit den entsprechenden von Liveing und Dewar gegebenen stimmen. Die Abweichungen übersteigen selten 0·4.

Für $\lambda \leqq 2370$ dagegen sind die Wellenlängen von Hartley und Adeney mit starken Fehlern behaftet, welche hauptsächlich in der fehlerhaften Bestimmung der als Bezugslinien verwendeten Kadmiumlinien dieser Region ihren Grund haben. Ihre in verschiedenen Spectren innerhalb der genannten Region gemessenen Wellenlängen sind jedoch wegen des letzteren Umstandes bis auf Weiteres immer noch brauchbar, wenn man sie nur vor ihrer Benützung mit Hilfe einer — auf Grund der in der **Tabelle I** übersichtlich zusammengestellten Zahlen für die Kadmium- und Kupferlinien (von Hartley-Adeney, Liveing-Dewar, L. Bell und Trowbridge-Sabine) — construirten Fehlerdifferenzencurve corrigirt.

Die Messungen von Liveing und Dewar sind aber auch in dieser Region sehr genau und verlässlich, wie aus der Vergleichung der von ihnen und von Trowbridge und Sabine gemessenen Wellenlängen der Kupferlinien deutlich hervorgeht. (Siehe Tafel I.) Die Fehlerhaftigkeit der Wellenlängen von Hartley und Adeney für $\lambda \leqq 2370$ hat glücklicherweise keinen wesentlichen Einfluss auf meine bisherigen vergleichenden Untersuchungen und gar keinen auf deren Endergebnisse, da ich fast durchwegs die sehr verlässlichen Messungen von Liveing und Dewar und die mit ihnen für $\lambda > 2370$ wirklich vergleichbaren von Hartley und Adeney benützt habe.

Der ganze diesbezügliche Einfluss besteht darin, dass in meiner „Spectralanalyse des Kadmiums“ (diese Berichte 1888) 8 unter 49 Wellenlängen der VI. Gruppe, sowie 8 unter 72 Wellenlängen der V. Gruppe, also zusammen 16 unter 121 Wellenlängen durch deren, auf die oben angegebene Art bestimmten verbesserten Werthe zu ersetzen, und in die Gruppen, zu denen sie gehören, einzureihen sind, wobei 4 von ihnen (darunter L. Bell's 2288·01 und 2264·42) in die V. Gruppe, die übrigen 12 dagegen (darunter L. Bell's 2329·22, 2321·14, 2264·88, 2193·98 und 2143·75 in die VI. Gruppe der Kadmiumstrahlen fallen.

Ich hoffe, dass es mir, falls ich von hiezu berufener Seite die nöthige materielle Unterstützung finde, möglich sein wird, mit geeigneten Hilfskräften nicht nur die Fehlerdifferenzcurven, beziehungsweise Tafeln für den Übergang von den Liveing-Dewar'schen, sowie von den Hartley-Adeney'schen Zahlen in

verschiedenen Spectren zu deren möglichst verbesserten Werthen nach Rowland's Scala zu construiren, und meine bisherigen Vergleichungen (insolange als nicht noch genauere Messungen vorhanden sind) mit den letzteren zu wiederholen, sondern auch rascher in der Verfolgung und Aufdeckung neuer, höchst wichtiger Beziehungen, denen ich auf der Spur bin, fortzuschreiten. Denn nicht bloss die maximale, in einem Elemente der Mendelejeff'schen Tafel vorkommende Condensationsform des primären Elementes „b“ steht, wie ich bereits gefunden habe, in einer einfachen Beziehung zu seiner Stellung in der Mendelejeff'schen Tafel (siehe unten!), sondern es gilt auch Ähnliches für die minimale in einem Elemente vorkommende Condensationsform von „b“, sowie für die minimalen und maximalen darin auftretenden Condensationsformen des primären Elementes „a“, so dass es möglich sein wird, bloss durch die Untersuchung des Spectrums eines noch unbekannten secundären Elementes nicht nur die Reihe, sondern auch die Gruppe der Mendelejeff'schen Tafel, welcher es angehört, und damit das approximative Atomgewicht und die sonstigen allgemeinen Eigenschaften desselben zu bestimmen.

III.

Ich habe bereits in der Einleitung zu meiner „Spectralanalyse des Kadmiums“ (diese Berichte 1888, S. 2—5) einen wichtigen, von mir im Wege der Induction gefundenen Zusammenhang zwischen den Spectren der Elemente und ihrer Stellung in der Mendelejeff'schen Tafel mitgetheilt, von dessen Richtigkeit man sich nach den dortigen Angaben durch wirkliche Ausführung der erforderlichen Vergleichungen der Spectren mit dem Wasserspectrum von Liveing und Dewar überzeugen kann.

Die vergleichenden Zahlentabellen selbst, aus welchen dieses Inductionsgesetz hervorgeht, können, da mir zu meinen Arbeiten keine Hilfskräfte zur Verfügung stehen, erst später nach und nach publicirt werden. Inzwischen hoffe ich, durch die direct experimentell controlirbaren Ergebnisse der vorliegenden, sowie der in Aussicht genommenen Publication über meine „Vergleichende Spectralanalyse des Kobalts und Nickels“ die grosse Wichtigkeit des Gesetzes darthun zu können.

Es hat sich nämlich durch Vergleichung der Wellenlängen einer grossen Anzahl von Elementen mit den Wellenlängen des Wasserspectrums herausgestellt, dass das Spectrum eines Elementes der n^{ten} Reihe der Mendelejeff'schen Tafel für $n > 2$ eine Gruppe meist sehr brechbarer Strahlen enthält, deren Wellenlängen λ durch Multiplication mit dem Reductionsfactor $\frac{n}{n-1}$ in entsprechenden Wellenlängen $\frac{n}{n-1}\lambda = \lambda'$ des Wasserspectrums übergehen. Die letzteren gehören dem primären Elemente „b" des Hydrogens $H = ba_4$ in dem condensirten Zustande an, in sich dasselbe im Hydrogen des Wasserdampfes befindet. Die sehr reichhaltige Gruppe von Wellenlängen jener Strahlen, welche das primäre Element „b" in dem erwähnten Zustande innerhalb des Wasserdampfes aussendet, und welche von mir durch das Symbol (H_2O, H, b) bezeichnet wird, kann als solche durch eine Reihe von Kriterien erkannt werden, die ich bei meinen vergleichenden Untersuchungen der Spectren des Hydrogens, Oxygens und des Wasserdampfes (Astronomische Nachrichten Nr. 2797 und diese Berichte, 1887) gefunden und in der Einleitung zu meiner „Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle" (diese Berichte, 1887, S. 3) übersichtlich zusammengestellt habe. Nach diesen Kriterien müssen alle Wellenlängen λ' dieser Gruppe (H_2O, H, b), wenn sie mit $\frac{5}{4}$ multiplicirt werden, in virtuelle Wellenlängen $\frac{5}{4}\lambda' = \lambda''$ des Hydrogens übergehen, welchen dem primären Stoffe „b" in jener chemischen Condensationsform angehören, in welcher er auch im freien Hydrogen vorkommt. Die zu diesen Wellenlängen gehörigen Strahlen hängen hinsichtlich ihrer Sichtbarkeit von der jeweiligen physikalischen Modification der betreffenden Condensationsform ab. Die Gruppe, zu welcher die Strahlen λ'' gehören, wird von mir durch das Symbol (H, b) dargestellt. Alle Wellenlängen λ'' derselben lassen sich durch Multiplication mit $\frac{46}{41}$ und $\frac{70}{59}$ in virtuelle Wellenlängen des Oxygens verwandeln, welche, beziehungsweise mit $\frac{23}{32}$ und $\frac{21}{32}$ multiplicirt, in homologe Wellenlängen $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda''$ und $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda''$ des Wasser-

dampfes übergehen. Die Wellenlängen $\frac{46}{41}\lambda''$ und $\frac{70}{59}\lambda''$ gehören ganz bestimmten Condensationsformen des primären Elementes „b" an, welche in individuellen physikalischen Modificationen auch im Oxygen vorkommen. Das Oxygen ist nämlich nach meinen vergleichenden Untersuchungen ein zusammengesetzter Körper, welcher zunächst aus einem für dieses secundäre Element besonders charakteristischen Stoffe O′ und aus dem Hydrogen in der modificirten Form H′ besteht, in der es das sogenannte zusammengesetzte Linienspectrum erzeugt: $O = H'.O'$. (Sollten die namentlich in den O-Spectren älterer Beobachter, wie Plücker etc., vorkommenden H′-Strahlen nur von sehr verdünntem, dem Oxygen bloss beigemischtem Hydrogen herrühren, so würde O einfach mit O′ identisch sein). Der Stoff „O′" besteht aus vier Volumen des primären Elementes „b" und fünf Volumen eines Stoffes O″, welcher seinerseits merkwürdiger Weise ganz ähnlich zusammengesetzt ist, indem er wieder vier Volumtheile von „b" und fünf Volumtheile des primären Elementes „c" enthält.

Das letztere ist, wie ich erst unlängst gefunden habe, nur eine bestimmte chemische Condensationsform des primären Elementes „a" des Hydrogens $H = ba_4$.

a) Die Wellenlängen $\frac{46}{41}\lambda''$, welche durch Multiplication mit $\frac{46}{41}$ aus den Wellenlängen λ'' der Gruppe (H, b) gewonnen werden, gehören dem primären Elemente „b" in dem Zustande an, in welchem es, mit dem Stoffe O″ verbunden, in dem Stoffe $O' = b_4O''_5$ innerhalb des Oxygens enthalten ist. Diese Gruppe von Wellenlängen wird von mir mit dem Symbole (O, O′, b) bezeichnet. Der in diesem Zustande befindliche Stoff wird, wenn sich das Oxygen mit dem Hydrogen zu Wasserdampf verbindet, in bestimmtem Versältnisse condensirt, und sendet dann Strahlen innerhalb des Wasserdampfes aus, deren Wellenlängen durch Multiplication mit $\frac{23}{32}$ aus den entsprechenden Wellenlängen der Gruppe (O, O′, b) abgeleitet werden können. Die Wellenlängen dieser Gruppe des Wasserspectrums werden von mir durch das Symbol (H_2O, O, O′, b) angedeutet.

b) Die Wellenlängen $\frac{70}{59}\lambda''$, welche durch Multiplication mit $\frac{70}{59}$ aus den Wellenlängen λ'' der Gruppe (H, *b*) erhalten werden, gehören dem primären Elemente „*b*" in dem von dem vorigen ganz verschiedenen chemischen Zustande an, in welchem es mit „*c*" zum Körper $O'' = b_4\, c_5$ vereinigt, innerhalb des Körpers $O' = b_4\, O''_5$ im Oxygen vorkommt. Die Gruppe dieser Wellenlängen wird von mir durch das Symbol (O, O′, O″, *b*) dargestellt.

Werden die Wellenlängen $\frac{70}{59}\lambda''$ dieser Gruppe (O, O′, O″, *b*) mit $\frac{21}{32}$ multiplicirt, so werden sie dadurch in rhythmisch entsprechende Wellenlängen $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda''$ des Wasserspectrums transformirt, und bilden eine von mir mit (H_2O, O, O′, O″, *b*) bezeichnete Gruppe, welche dem Elemente „*b*" des Stoffes $O'' = b_4\, c_5$ in dem Zustande angehört, in welchem es sich im Stoffe $O' = b_4\, O''_5$ des Oxygens innerhalb des Wasserdampfes befindet. Zum besseren Verständnisse der sogenannten virtuellen Strahlen, welche zum Hydrogen und Oxygen, oder vielmehr zu verschiedenen physikalischen Modificationen solcher Condensationsformen der primären Elemente *a* und *b* des Hydrogens $H = b\, a_4$ gehören, die in individuellen physikalischen Modificationen auch im H und O vorkommen, verweise ich auf die Einleitung zu meiner „Spectralanalyse des Kadmiums". (Diese Berichte, 1888, S. 6—8.)

Kehren wir nach dieser kleinen, zum leichteren Verständnisse des Folgenden dienenden Erläuterung wieder zu unserem Hauptgegenstande zurück.

Das in Rede stehende Inductionsgesetz, betreffend den Zusammenhang zwischen den Spectren der Elemente und ihrer Stellung in der Mendelejeff'schen Tafel, kann in eine Form gebracht werden, in welcher es direct experimentell geprüft, und eventuell eine werthvolle Directive für Experimentaluntersuchungen werden kann, welche auf Entdeckung noch unbekannter secundärer Elemente abzielen, deren Existenz, approximatives Atomgewicht und allgemeine Eigenschaften zwar durch das periodische Gesetz angezeigt werden, deren Plätze in der

Mendelejeff'schen Tafel jedoch zur Zeit noch leer stehen und ihrer künftigen Inhaber harren.

Angenommen, ein Element X der n^{ten} Reihe der Mendelejeff'schen Tafel komme in einem Stoffe A ohne chemische Volumänderung, d. h. ohne chemische Condensation oder Dilatation vor; es sei z. B. „A" ein bekanntes, aber nicht ganz reines Element und „X" eine Spur von einem noch unbekannten Elemente, durch welches das erstere verunreinigt wird. Dann muss das Spectrum des Stoffes A, insbesondere der ultraviolette Theil desselben, nach dem obigen Inductionsgesetze eine Gruppe von Strahlen enthalten, deren Wellenlängen λ mit $\frac{n}{n-1}$ multiplicirt, in Wellenlängen des Wasserspectrums übergehen, welche eine Partialgruppe der sehr ausgedehnten Gruppe (H_2O, H, b) bilden, und als solche mittelst der Kriterien $\frac{5}{4}(H_2O, H, b) = (H, b)$

$$\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}(H, b) = (H_2O, O, O', b) \text{ Wasserspectrum,}$$

$$\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}(H, b) = (H_2O, O, O', O'', b) \text{ Wasserspectrum}$$

erkannt werden können.

Würde das Element X im Stoffe A nicht, wie oben vorausgesetzt wurde, ohne Condensation, sondern in einer chemischen Verbindung mit einem andern Elemente Y vorkommen, welche nur unter Condensation der betheiligten Elemente im Verhältnisse $m:p$ $\left(\frac{m}{p} = \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{2}{5}, \frac{2}{7} \ldots\right)$ zu Stande kommen kann, so würden sämmtliche Wellenlängen λ desselben [also auch die der charakteristischen Gruppe $\frac{n}{n-1}\lambda =$ $= (H_2O, H, b)$ Wasserspectrum] nach meinem Fundamentalgesetze über die Veränderung der Wellenlängen von Componenten bei Bildung einer chemischen Verbindung, rational im Verhältnisse $m:p$ geändert, und in Wellenlängen von der Form $\frac{m}{p}\lambda = l$ übergeführt werden, abgesehen von anderen gesetz-

mässigen rationalen Veränderungen untergeordneter Gruppen von Wellenlängen.

Die charakteristische Gruppe des freien oder wenigstens ohne Condensation gebundenen Elementes X: $\frac{n}{n-1}\lambda = (H_2O, H, b)$ würde sich in eine Gruppe $\frac{n}{n-1} \cdot \frac{p}{m} l = (H_2O, H, b)$ von Wellenlängen l verwandeln, welche mit $\frac{n}{n-1} \cdot \frac{p}{m}$ (und **nicht** mit $\frac{n}{n-1}$) multiplicirt, in Wellenlängen der Gruppe (H_2O, H, b) übergehen würden.

Der hier auftretende Factor $\frac{n}{n-1} \cdot \frac{p}{m}$ könnte nicht die Form $\frac{n'}{n'-1}$ $(n' = 3, 4, 5 \ldots . 12 \ldots ., n' \lesseqgtr n)$ annehmen; denn wäre $\frac{n}{n-1} \cdot \frac{p}{m} = \frac{n'}{n'-1}$, so müsste $\frac{n}{n-1} : \frac{n'}{n'-1} = \frac{m}{p}$ einer der einfachen chemischen Condensationsfactoren $\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{2}{5}, \frac{2}{7} \ldots .$ sein, was nicht der Fall ist, wie man sich leicht durch wirkliche Division zweier verschiedener Zahlen der Reihe $\frac{3}{2}, \frac{4}{3}, \frac{5}{4}, \frac{7}{5}, \frac{8}{6}, \frac{9}{7}, \frac{10}{8}, \frac{11}{9}, \frac{12}{10}, \frac{}{11}$ überzeugen kann.

Daraus folgt, dass man das Inductionsgesetz auch umkehren, und demselben die nachstehende, für die Anwendung sehr zweckmässige Fassung geben kann:

„Wenn ein Stoff A ein Linienspectrum liefert, in welchem besonders im Ultraviolett mehr oder weniger zahlreiche Strahlen vorkommen, deren Wellenlängen λ durch Multiplication mit einem Bruche von der Form $\frac{n}{n-1}$ $\left(n > 2, \frac{n}{n-1} = \frac{3}{2}, \frac{4}{3}, \frac{}{4}, \frac{6}{5}, \frac{7}{6}, \frac{8}{7}, \frac{9}{8}, \frac{10}{9} \cdot \frac{11}{10}, \frac{12}{11}\right)$ in rhythmisch entsprechende Wellenlängen $\lambda' = \frac{n}{n-1}\lambda$ des Wasserspectrums verwandelt werden können, die sich mittelst der bekannten Kryterien als zur Gruppe (H_2O, H, b) gehörig nachweisen lassen, so enthält der Stoff A zum Mindesten eine **Spur** eines bekannten oder noch unbekannten Elementes X der n^{ten} Reihe der Mendelejeff'schen Tafel **ohne** chemische Condensation".

IV.

Vergleicht man die von Hartley und Adeney gemessenen Wellenlängen der Spectren des Tellurs, des Antimons und des Kupfers im Ultraviolett ohne Rücksicht auf die äussere Erscheinung der zugehörigen Linien (siehe Nr. I!), so findet man die in der **Tabelle II** zusammengestellten Übereinstimmungen. Die ersten zwei Colonnen der Tafel geben die betreffenden Wellenlängen des Tellurs und Antimons, die dritte die eventuell übereinstimmenden des Kupfers, die vierte die Mittelwerthe der in einer und derselben Zeile stehenden entsprechenden Zahlen, die fünfte endlich die adoptirten Werthe λ der Wellenlängen jener Strahlen, welche zugleich im Spectrum des Tellurs und Antimons, eventuell auch im Spectrum des Kupfers vorkommen. Für $\lambda > 2370$ (Angst. Sc.) stimmen die adoptirten Wellenlängen mit den Mittelwerthen der von Hartley und Adeney gegebenen Zahlen überein; für $\lambda \leq 2370$ dagegen sind statt der Mittelwerthe der vierten Colonne deren auf die oben in Nr. II angegebene Weise corrigirte Werthe als die der Wahrheit am nächsten kommenden Wellenlängen adoptirt worden.

Die obigen Übereinstimmungen sind so genau, die Zwischenräume zwischen den Linien, welche in den Spectren des Tellurs, Antimons und Kupfers den übereinstimmenden zunächst liegen, relativ so gross, dass eine blosse Zufälligkeit der Coincidenzen sehr unwahrscheinlich ist. Überdies dürften das Tellur und andere damit nahe verwandte Metalle häufig Begleiter des atomanalogen Schwefels in den schwefelhältigen Antimon- und Kupfererzen (Grauspiessglanzerz Sb_2S_3, Kupferglanz Cu_2S, Kupferkies oder Buntkupfererz $CuFeS_2$ etc.) sein; das Vorkommen von Spuren des Tellurs und ihm ähnlicher, vielleicht noch unbekannter Metalle in dem aus solchen Erzen gewonnenen Antimon und Kupfer, sowie das Auftreten gemeinsamer Strahlen in den Spectren der letzteren Elemente und in jenem des Tellurs wären nothwendige Folgen davon, somit leicht erklärlich. Endlich ist noch zu beachten, dass das Atomgewicht des Tellurs nach seiner Stellung in der siebenten Reihe der Mendelejeff'schen Tafel (Gruppe VI!) ungefähr 125 betragen sollte, während es mittelst verschiedener Methoden verschieden, u. zw. meist viel grösser, zu 128 und mehr, gefunden wird.

Berzelius fand es 1812 und 1818 zu 128·9, 1832 zu 128·3, indem er Tellur mittelst Salpetersäure oxydirte und das beim Glühen zurückgebliebene Telluriumdioxyd wog; v. Hauer erhielt dafür 1857 mittelst der Analyse des Kaliumtelluriumbromides 127·9. Dr. B. Brauner endlich erhielt es aus der Synthese des Telluriumdioxydes und des Telluriumsulfates zu 125—126, dagegen aus der Analyse des Telluriumtetrabromides und Telluriumdibromides zu 128 und mehr ($O = 16$).

Dieses eigenartige Verhalten des Tellurs bei den Versuchen, sein Atomgewicht mittelst verschiedener Methoden zu bestimmen, gibt viel zu denken, und spricht namentlich dafür, dass das bisherige „Tellur" noch kein einheitlicher Körper ist, sondern aus einem noch unbekannten **ganz reinen** Tellur und kleinen Beimengungen besteht, welche dem reinen Tellur nahe verwandt und desshalb von ihm sehr schwer zu trennen sind (siehe Dr. B. Brauner: „Experimental researches on the periodic law", Part I, Tellurium, im Journal of the Chemical Society, July 1889).

Die erwähnten Beimengungen dürften zugleich mit dem reinen Tellur als hartnäckige Begleiter des Schwefels in den Antimon- und Kupfererzen vorkommen und aus diesen in das gewonnene Antimon und Kupfer übergehen.

Erwägungen dieser Art, welche es wahrscheinlich machen, dass die gemeinsamen Strahlen des Tellurs, Antimons und Kupfers im Ultraviolett theils dem noch unbekannten reinen Tellur, theils den ebensowenig oder vielmehr noch weniger bekannten Begleitern desselben gehören, haben mich bestimmt, die genannten Strahlen eingehend zu prüfen.

Indem ich nun die Wellenlängen derselben auf Grund des in Nr. III besprochenen, von mir entdeckten Inductionsgesetzes zunächst daraufhin untersuchte, ob und welche derselben sich durch Multiplication mit rationalen Zahlen von der Form $\frac{n}{n-1}$ ($n = 3, 4, 5, 6. 7, 8, 9, 10, 11, 12$) in Wellenlängen der Gruppe (H_2O, H, *b*) des Wasserspectrums transformiren lassen, fand ich unter Anderem, dass die nachstehenden Wellenlängen λ unter ihnen eine charakteristische Gruppe bilden, deren Zahlen λ durch Multiplication mit $\frac{11}{10}$ in rhythmisch entsprechende Wellenlängen

$\lambda' = \frac{11}{10}\lambda$ des Wasserspectrums übergehen, welche sich durch die bekannten Kriterien als zur Gruppe (H_2O, H, *b*) gehörig erweisen.

Charakteristische Gruppe I

übereinstimmender Strahlen des Tellurs und Antimons, eventuell auch des Kupfers.

Adoptirte Wellenlängen. Angstr. Scala[1]:

λ = 2768·87 auch Cu	Identisch mit den in dieser Region nur wenig fehlerhaften Mittelwerthen der betreffenden übereinstimmenden Wellenlängen nach Hartley und Adeney.
2702·53 auch Cu	
2700·33 auch Cu	
2613·7	
? 2485·5 auch Cu	
2438·0	
2403·75	

Adoptirte Wellenlängen, erhalten durch Correctur der rechts stehenden entsprechenden Mittelwerthe übereinstimmender Wellenlängen nach Hartley und Adeney (siehe Nr. II und Tafel I):	Mittelwerthe übereinstimmender Wellenlängen von Hartley und Adeney, welche in dieser Region den links stehenden richtigeren Werthen entsprechen:
λ = 2369·5 auch Cu	(2370·13)
2279·32	(2280·7)
? 2241·76 auch Cu ?	(2243·43)
2229·73 auch Cu	(2231·72)
2227·43 auch Cu	(2229·03)
2221·83	(2223·35)
{ 2214·93 auch Cu	(2216·5) } (Mittel
{ 2214 03 auch Cu	(2215·8) } 2216·15)
2159·71	(2159·55)

Die Genauigkeit, mit welcher die obigen Wellenlängen den sie kennzeichnenden rhythmischen Beziehungen zum Wasserspectrum genügen, ist aus den ohne weitere Erläuterung verständlichen Tabellen III, III *a)* und III *b)* ersichtlich, wenn man nur beachtet, dass die Tabellen III *a)* und III *b)* eigentlich blosse Abzweigungen und Fortsetzungen der Tabelle III bilden, indem

[1] Die obigen, auf Angström's Scala bezüglichen Wellenlängen λ können leicht auf die Rowland'sche Scala reducirt werden, indem man zu jeder derselben $^1/_{6000}$ ihres Betrages hinzufügt.

ihre ersten Colonnen mit der vierten Colonne der letzteren identisch sind.

Aus dem Vorhergehenden folgt sofort auf Grund des in Nr. III ausgesprochenen Satzes über den Zusammenhang zwischen den Spectren der Elemente und ihrer Stellung in der Mendelejeff'schen Tafel, dass

„die Strahlen der charakteristischen Gruppe (I) einem Elemente X der 11. Reihe der Mendelejeff'schen Tafel angehören, welches im bisherigen Tellur und Antimon und zugleich auch im Kupfer ohne chemische Condensation enthalten ist".

Die Elemente der 11. Reihe sind aber, wenn wir überhaupt ein Element der m^{ten} Gruppe und n^{ten} Reihe mit $R^{m,n}$ bezeichnen, die folgenden: $R^{1,11}$ = Au Gold, $R^{2,11}$ = Hg Quecksilber, $R^{3,11}$ = = Tl Thallium, $R^{4,11}$ = Pb Blei, $R^{5,11}$ = Bi Wismuth, $R^{6,11}$ = 212 ungefähr (unbekannt, Dr. B. Brauner's Austriacum?), $R^{7,11}$ = 215 ungefähr (unbekannt) und $R^{8,11}$ = 119 ungefähr (unbekannt, Dahll's Norwegium?).

Das gefundene, vorläufig nur spectralanalytisch durch die zugehörige charakteristische Strahlengruppe (I) definirte Element X der 11. Reihe kann nun, wie leicht nachgewiesen werden kann, keines der bereits bekannten Elemente dieser Reihe sein. Denn wenn X mit einem der bekannten Elemente derselben identisch wäre, so müssten sämmtliche Linien der charakteristischen Gruppe im ultravioletten Spectrum des letzteren **deutlich** sichtbar sein, nachdem schon eine blosse Spur von X im Tellur und Antimon die betreffenden Linien auf der photographischen Platte erzeugt.

Dem entgegen enthält jedoch das **Gold**-Spectrum im Ultraviolett überhaupt keinen der übereinstimmenden Strahlen des Tellurs, Antimons und Kupfers, welche wir in der Tafel II übersichtlich zusammengestellt haben; das **Quecksilber**-Spectrum hat nach Hartley und Adeney nur einen einzigen Strahl λ 2231·0, dessen nach den Angaben in Nr. II mit Hilfe der Tafel I rectificirte Wellenlänge 2229·46 der adoptirten Wellenlänge 2229·73 der charakterischen Gruppe sehr nahe liegt; das **Thallium**-Spectrum hat nur zwei Strahlen: 2700·1, 2243·7 rectificirt: 2242·03, nach Hartley etc., welche den adoptirten Strahlen 2700·33 und 2241·76 der charakteristischen Gruppe sehr nahe kommen; das Bleispectrum hat nur einen derartigen

Strahl: 2613·7 nach Liveing und Dewar, 2613·4 nach Hartley; und das **Wismuth**-Spectrum wieder **nur zwei**: 2231·4, 2229·1 nach Hartley, rectificirt: 2229·86 und 2227·5, welche mit adoptirten Strahlen der charakteristischen Gruppe 2229·73 und 2227·43 nahezu übereinstimmen.

„Das Element X kann daher nur eines der noch unbekannten Elemente der elften Reihe: $R^{6,11} = 212$ ungefähr (Dr. B. Brauner's Austriacum?), $R^{7,11} = 215$ ungefähr, $R^{8,11} = 219$ ungefähr (Dahll's Norwegium?) sein".

Berücksichtigen wir nun noch, dass das Element X, welches nach dem Obigen der VI., VII. oder VIII. Gruppe der Mendelejeff'schen Tafel angehört, jedenfalls dem **Antimon** $= R^{5,7}$ (in der V. Gruppe), besonders aber dem **Tellur** $= R^{6,7}$ (in der VI. Gruppe) nahe verwandt sein muss, weil es sonst nicht so hartnäckig die meisten für das Antimon und Tellur als charakteristisch angesehenen Reactionen mit den letzteren mitmachen könnte, so erkennen wir, dass X höchstwahrscheinlich derselben VI. Gruppe wie das **Tellur** angehören, also mit dem Elemente $R^{6,11} = 212$ ungefähr, Dr. B. Brauner's Austriacum?, identisch sein dürfte.

Im **Kupfer** spielt X jedenfalls die Rolle eines elektro-negativen Elementes. Das **Kupfer** ist höchst wahrscheinlich eine Verbindung oder vielmehr eine Legirung eines stark alkalisch reagirenden noch unbekannten Elementes $R^{1,5}$, welchem eigentlich der jetzt noch dem Kupfer provisorisch zugewiesene Platz in der I. Gruppe der Mendelejeff'schen Tafel gebührt, mit anderen elektronegativen metallischen Elementen, unter welchen sich nach dem Obigen jedenfalls das Element X (Brauner's Austriacum?) befindet. Da das unbekannte alkalische Element $R^{1,5}$ des Kupfers zufolge seiner Stellung zwischen Kalium und Rubidium und seiner besonders nahen Verwandtschaft mit dem Natrium sehr leicht, und zwar leichter als das Kalium schmelzbar sein muss, das uns bekannte Kupfer jedoch erst bei circa 1000° schmilzt, **so muss** (indem hier von dem im Kupfer wohl nur in sehr geringer Menge vorkommenden Elemente X abgesehen werden kann) **der elektronegative Hauptbestandtheil des Kupfers**[1] **ein schwer schmelzbares Element sein.** Für das

[1] mindestens.

Vorkommen eines solchen elektronegativen Bestandtheiles im Kupfer neben dem eigentlichen, stark alkalischen Hauptbestandtheil $R^{1,5}$ (= 55 ungefähr?; wegen der Beziehung: $R^{1,5}$ zu K, wie Na zu Li) spricht auch deutlich die Existenz des Kupferwasserstoffes, welcher nur desshalb zu Stande kommen kann, weil der elektronegative Bestandtheil des Kupfers die sonst sehr geringe Affinität des stark alkalischen Elementes $R^{1,5}$ gegen Wasserstoff durch Induction soweit erhöht, dass auch dieser alkalische Bestandtheil den Wasserstoff, allerdings nur höchstens bis zu einer Temperatur von circa 60° C. festzuhalten vermag.[1]

Die bis jetzt näher betrachteten Strahlen der charakteristischen Gruppe (I) bilden nur einen Theil der Strahlen des Elementes X, von welchen sich noch manche andere unter den gemeinsamen Strahlen des Tellurs und Antimons befinden dürften.

Insbesondere dürften die Strahlen: $\lambda = 2611\cdot3$, $2549\cdot75$, $2479\cdot5$ und $2462\cdot0$ auch noch Strahlen des Elementes X sein. Dieselben bilden mit dem Strahle $\lambda = 2613\cdot7$ eine bemerkenswerthe Gruppe, welche wir die Gruppe II nennen wollen.

Ihre Wellenlängen λ besitzen alle Merkmale von Strahlen, welche einer ganz bestimmten Condensationsform des primären Elementes „a" angehören. Sie gehen nämlich mit $\frac{3}{2}$ multiplicirt in Wellenlängen $\frac{3}{2}\lambda = \lambda_1$ der Gruppe (H, a) über, welche dem primären Elemente „a" des Hydrogens $H = ba_4$ in dem Zustande gehören, in welchem es sich im freien Hydrogen befindet. Die letzteren Wellenlängen λ_1 genügen in der That den diesbezüglichen Kriterien; indem $\frac{19}{30}\lambda_1$, $\frac{3}{4}\lambda_1$ und $\frac{56}{75}\lambda_1$ rhythmisch entsprechende Wellenlängen des Wasserspectrums und überdies $\frac{2}{3}\lambda_1 = \lambda$ Wellenlängen sind, welche mit homologen Zahlen des Wasserspectrums übereinstimmen. (S. meine „Mathem. Spectralanalyse des Magnesiums und der Kohle", diese Berichte 1887, S. 2, 3 und 5!)

---

[1] Das alkalische Element $R^{1,5}$ würde für sich allein blos $R_2^{1,5}H$ bilden können, ähnlich wie das Na blos Na_2H bildet, während Cu : Cu_2H_2 liefert.

Die oben angeführten Beziehungen der Wellenlängen λ zum Wasserspectrum sind aus den Tabellen IV und IV*a* ersichtlich, von welchen die letztere nur eine Fortsetzung der ersteren bildet, indem die 1. Colonne der Tabelle IV*a* mit der 3. Colonne der Tabelle IV identisch ist.

Da nun der Strahl $\lambda = 2613 \cdot 7$ sowohl dieser, als auch der charakteristischen Gruppe (I) angehört, mithin ein empirischer Knotenstrahl (Verzweigungsstrahl) der beiden Gruppen ist, so wird er, im Falle er auch ein wirklicher Knotenstrahl ist, von einem Atomtheilchen erzeugt, welches die den beiden Gruppen entsprechenden Condensationsformen der primären Elemente „*a*“ und „*b*“ materiell mit einander verbindet; dies ist aber nur möglich, wenn beide Condensationsformen als integrirende Bestandtheile an der Structur eines und desselben secundären Elementes, also hier des Elementes *X* betheiligt sind. Ist dies aber der Fall, so gehören die beiden entsprechenden Strahlengruppen I und II **diesem** Elemente an, wie oben behauptet wurde.

Wenn wir schliesslich alles bisher Gefundene zusammenfassen, so können wir als Endergebniss unserer Analyse den nachstehenden

Befund

aussprechen: „Die bisherigen Elemente Tellur, Antimon und Kupfer enthalten **Spuren** eines neuen, noch unbekannten Elementes *X* der 11. Reihe der Mendelejeff'schen Tafel. Das letztere ist einerseits dem Tellur, anderseits dem Wismuth nahe verwandt und höchst wahrscheinlich identisch mit dem Elemente der VI. Gruppe und 11. Reihe: $R^{6,11}$ von dem ungefähren Atomgewichte 212, also mit dem von Dr. B. Brauner neuestens im Tellur entdeckten „Austriacum“.

Das neue Element besitzt ein Spectrum, welches im Ultraviolett unter anderen die Strahlen:

$\lambda = 2768 \cdot 9$	Angstr. Scala	=	$2769 \cdot 3$ in Rowland's Scala
$2702 \cdot 5$		=	$2703 \cdot 0$
$2700 \cdot 3$		=	$2700 \cdot 8$
$2613 \cdot 7$		=	$2614 \cdot 1$
?$2485 \cdot 5$		=	?$2485 \cdot 9$
$2438 \cdot 0$		=	$2438 \cdot 4$

$\lambda = 2403 \cdot 8$ Angstr. Scala	=	$2404 \cdot 2$ in Rowland's Scala	
$2369 \cdot 5$	=	$2369 \cdot 9$	
$2279 \cdot 3$	=	$2279 \cdot 7$	
?$2241 \cdot 8$	=	?$2242 \cdot 1$	
$2229 \cdot 7$	=	$2230 \cdot 1$	
$2227 \cdot 4$	=	$2227 \cdot 8$	
$2221 \cdot 8$	=	$2222 \cdot 2$	
{$2214 \cdot 9$	=	$2215 \cdot 3$	
{$2214 \cdot 0$	=	$2214 \cdot 4$	
$2159 \cdot 7$	=	$2160 \cdot 0$	

und wahrscheinlich auch die Strahlen:

$\lambda = 2611 \cdot 3$ Angstr. Scala	=	$2611 \cdot 7$ in Rowland's Scala
$2549 \cdot 8$	=	$2550 \cdot 2$
$2479 \cdot 5$	=	$2479 \cdot 9$
$2462 \cdot 0$	=	$2462 \cdot 4$

enthält.

Ich habe die Hauptergebnisse meiner bisherigen vergleichenden Untersuchung des Tellur-, Antimon- und Kupferspectrums im Ultraviolett Herrn Dr. B. Brauner in Prag in einem besonderen Schreiben unterm 30. Juli 1889 mitgetheilt, um ihn mit Bezugnahme auf seine im „Journal of the Chemical Society", London und in den „Chemical News" vom 6. Juni 1889 veröffentlichten „Experimental researches on the periodic law", Part I, „Tellurium", darauf aufmerksam zu machen, dass sein im Tellur neu entdecktes „Austriacum" nicht bloss in diesem, sondern auch im Antimon und im Kupfer vorkommt, falls mein Element X der 11. Reihe der Mendelejeff'schen Tafel wirklich mit seinem Austriacum identisch sein sollte, wie es den Anschein hat; und ich schlug ihm zur Feststellung dieser Identität vor, eine kleine Probe seines Austriacums an Herrn Prof. G. D. Liveing in Cambridge, England, zu senden, damit derselbe das Spectrum des neuen Elementes, insbesondere dessen ultravioletten Theil bestimmen und so entscheiden könnte, ob die von mir vorhergesagten Strahlen des Elementes X sich wirklich in diesem Spectrum vorfinden. (Die für die letzteren angegebenen Wellenlängen waren einstweilen die aus den Messungen von Hartley und Adeney

unmittelbar fliessenden, da ich die für einen Theil derselben erforderlichen Correcturen in einem darauf folgenden Schreiben zu erläutern und mitzutheilen beabsichtigte, falls Herr Dr. Brauner auf meinen Vorschlag eingehen würde.)

Als ich kurz darauf Herrn Dr. Brauner, der mir persönlich bis dahin ganz unbekannt war, in seinem Laboratorium aufsuchte, fand ich ihn in grosser Aufregung wegen meines Briefes, und ich war höchst überrascht, als er mir mittheilte, dass er ganz unabhängig von mir auf experimentellem Wege zu denselben Resultaten, wie ich, gelangt sei; doch sei es ihm bis jetzt noch nicht gelungen, das Austriacum aus dem Antimon und Kupfer völlig zu isoliren.

Diese merkwürdige Übereinstimmung von auf ganz verschiedenen Wegen erhaltenen Resultaten zweier Forscher, welche bis dahin, obzwar in derselben Stadt lebend, ganz ausser aller persönlichen Berührung geblieben waren, ist gewiss nicht nur an sich von hohem Interesse, sondern dürfte auch geeignet sein, die Fruchtbarkeit und reale Bedeutung meiner Theorie, sowie insbesondere die Wichtigkeit des von mir im Wege der Induction gefundenen Zusammenhanges zwischen den Spectren der Elemente und ihrer Stellung in der Mendelejeff'schen Tafel ad oculos zu demonstriren.

Tabelle I. (Siehe Seite 792.)

L. Bell		Trowbridge und Sabine		Liveing und Dewar		Hartley und Adeney	
Rowl. Scala	Angst. Scala	Rowl. Scala	Angst. Scala	Angström's Scala		Angström's Scala	
Kadmium		Kupfer		Kadmium	Kupfer	Kadmium	Kupfer
		2369·9	2369·51				2370·1
		2368·8	2368·41				2368·7
		2356·7	2356·31				2357·2
		2355·7	2355·31				2355·0
		2348·8	2348·41				2348·8
		2346·2	2345·81				2346·2
		2336·3	2335·91				2336·6
2329·22	2328·83					2329·5	
2321·14	2320·75			2320·79 Mittelw.[1]		2321·6	
2312·83	2312·45			2312·70 Mittelw.[2]		2313·6	
		2299·6	2299·22				2300·5
		2294·4	**2294·02**		**2294·1**		**2295·0**
		2293·9	2293·52				2294·6
		2291·1	2290·72				2291·4
2288·01	2287·63					2288·9	
		2286·7	2286·32				2286·7
		2278·4	2278·02				2279·6
		2276·3	2275·92		2276·0		2277·0
		2265·5	2265·12				2265·8
2264·65 (Mitte v. 2264·88 und 2264·42)	2264·27 (Mitte v. 2264·50 und 2264·04)			2264·77 (Mitte von 2264·91 und 2264·64)		2265·9 (Mitte)	
		2263·9n	2263·52		2263·6		2263.9
		2263·2n	2262·82				2263·2
		2255·1	2254·73				2257·7
		2249·0	2248·63				2250·0
		2247·0	**2246·68**		**2246·6**		**2248·2**
		2242·7	2242·38		2242·2		2244·0
		2231·7	2231·33				2233·0

[1] Mittelwerth aus { 2320·92 erhalten mittelst eines Rowland'schen Gitters. / 2320·67 „ „ „ Rutherford'schen Gitters }

[2] Mittelwerth aus { 2312·75 erhalten mittelst eines Rowland'schen Gitters. / 2312·66 „ „ „ Rutherford'schen Gitters }

n = neblig.

Tabelle I. (Fortsetzung.)

L. Bell		Trowbridge und Sabine		Liveing und Dewar		Hartley und Adeney	
wl. Scala	Angst. Scala	Rowl. Scala	Angst. Scala	Angström's Scala		Angström's Scala	
Kadmium		Kupfer		Kadmium	Kupfer	Kadmium	Kupfer
		2231·0	2230·63				2232·2
		2230·1	2229·73		2229·6		2231·2
		2228·9	2228·53		2228·3		2230·0
		2227·8	2227·43				2229·1
		2226·9	2226·53				2228·1
		2225·7	2225·33				2227·0
		2224·8	2224·43				2226·0
		2218·2	**2217·83**		**2217·5**		**2219·3**
		2215·3n	2214·93				2216·5
		2214·4	2214·03				2215·8
		2213·0	2212·63				2214·1
		2210·3	2209·93		2209·7		2211·3
		2200·6	2200·23				2200·3
		2199·8n	2199·44		2199·2		2199·8
		2196·9	2196·54				2196·5
·98	2193·62			2194·18 (Mittel)[1]		2196·4	
		2192·4	2192·04		2191·8		2192·0
		2189·9	2189·54		2189·2		2189·6
		2181·8	2181·44				2181·0
		2179·5	2179·14		2178·8		2179·0
		2175·2	2174·84				2174·5
		2149·2	2148·84		2148·9		2148·8
·75	2143·40					2146·8	
		2136·1	2135·75		2135·7		2135·8
		2134·6n	2134·25				2134·2
		2126·2	2125·85				2124·4
		2125·3n	2124·95				2124·0
		2123·1	2122.75				2122·1
		2117·5	2117·15				2116·0
		2112·2	2111·85				2110·5
		2104·9	2104·55				2103·0

[1] Mittel aus { 2194·28 erhalten mittelst eines **Rowland**'schen Gitters.
2194·2 „ „ „ **Rutherford**'schen Gitters.
2194·06 „ „ „ „ „

Tabelle II. (Siehe Seite 799.)

Tellur, beobachtet von Hartley und Adeney	Antimon, beobachtet von Hartley und Adeney	Kupfer, beobachtet von Hartley und Adeney	Mittelwerthe der beobachteten Wellenlängen	Adoptirte Wellenlängen λ = (Angstr. Scala)
3771·0	3771·0		3271·0	3771·0
3520·3 st.	**3520·3** z. st.		3520·3	3520·3
3382·4 s. st.	3382·0		3382·2	3382·2
3280·0	3279·7	3280·1	3279·93	3279·93 (auch Cu)
3273·4 s. st.	3273·0	**3273·1** s. st.	3273·2	3273·2 (auch Cu)
3246·8 s. st.	3246·6	**4246·9** z. st.	3246·77	3246·77 (auch Cu)
2877·4	**2877·1** st.	2877·4	2877·3	2877·3 (auch Cu)
2768·6 z. st.	**2768·9** st.	**2769·1** st.	2768·87	2768·87 (auch Cu)
2718·0	**2717·9** st.	2718·4?	2718·1	2718·1 (auch Cu)
2702·3	2702·6	**2702·7** st.	2702·53	2702·53 (auch Cu)
2700·3	2700·2	**2700·5** st.	2700·33	2700·33 (auch Cu)
2613·7	2613·7		2613·7	2613·7
2611·3	**2611·3** st.		2611·3	2611·3
2549·7 n.	2549·8		2549·75	2549·75
2485·3 n.	2485·7	**2485·6** st.	2485·53	2485·53 (auch Cu)
2479·9 n.	2479·4		2479·5	2479·5
2473·2 z. st.	2473·4	**2473·2** z. st.	2473·27	2473·27 (auch Cu)
2462·0 n.	2462·0 n.		2462·0	2462·0
2438·0 st.	2438·0		2438·0	2438·0
2403·7 z. st. breit	2403·8		2403·75	2403·75
2400·0 z. st.	2399·9	**2400·1** st.	2400·0	2400·0 (auch Cu)

st. = stark.
s. st. = sehr stark.
z. st. = ziemlich stark.
n. = neblig.

Tabelle II. (Fortsetzung.)

Tellur, beobachtet von Hartley und Adeney	Antimon, beobachtet von Hartley und Adeney	Kupfer, beobachtet von Hartley und Adeney	Mittelwerthe der beobachteten Wellenlängen	Rectificirte und adoptirte Wellenlängen λ = (Angstr. Scala)
2370·3 st.	**2370·0** st.	**2370·1** s. st.	2370·13	2369 5 (auch Cu)
2332·0 st.	2331·8 n.		2331·9	2331·21
3225·5 st.	2325·3 n.		2325·4	2324·64
2288·6 n., br.	**2388·8** z. st.		2288·7	2287·42
2280·6 n., z. st.	2280·8		2280·7	2279·32
2277·2 z. st., n.	2277·1	**2277·0** st.	2277·1	2275·92 (auch Cu)
2248·0 z. st.	**2248·0** st.	**2248·2** s. st.	2248·07	2246·63 (auch Cu)
2243·3 z. st.	**2243·5** st.	**2243·5** st.?	2243·43	2241·76 (a. Cu)?
2231·3 n.	2231·3	2231·2	2231·27	2229·73 (auch Cu)
2230·3 n.	2330·3	2230·0	2230·2	2228·53 (auch Cu)
2229·0 n.	2229·0	2229·1	2229·03	2227·43 (auch Cu)
2223·2 n., br.	2223·5		2223·35	2221·83
2216·0 n.[1]	2216·3 n.[1]	{2216·5 / 2215·8} 2216·15 Mitte	2216·15[1]	{2214·93 (auch Cu) / 2214·03 (auch Cu)}
2211·2 z. st. n.	2211·3	2211·3	2211·27	2209·93 (auch Cu)
2200·1 n.	2200·3	2200·3	2200·23	2200·23 (auch Cu)
2189·7 n. br.	2189·3	2189·6 n.	2189·53	2189·53 (auch Cu)
2179·2 z. st., n., br.	**2179·9** st. br.	**2179·0** z. st.	2179·07	2179·14 (auch Cu)
2159·7 n.	2159·4		2159·55	2159 71
2122·5 n.	2122·5	2122·1?	2122·37	2122·75 (auch Cu)
2110·5 n.	2110·4	2110·5	2110·47	2111·85 (auch Cu)
2050·8 n., br.	2050·5		2050·65	2053·59?[2]

br. = breit.

[1] Wahrscheinlich doppelt. Mitte des Paares.

[2] Aus den zwei letzten Zeilen von Tabelle I (siehe Nr. II) durch Extrapolirung abgeleitet.

Tabelle III. (Siehe Seite 801.)

Charakteristische Gruppe (I) übereinstimmender Strahlen des Tellur's und Antimons, eventuell auch des Kupfers.

Adoptirte Wellenlängen (siehe Tabelle II, 5. Colonne) $\lambda =$ Angst. Scala	Wasser-spectrum (H_2O, H, *b*) $\frac{11}{10}\lambda = \lambda' =$ Angst. Scala	Wasserspectrum, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala	Hydrogen Virtuelle Strahlen (H,*b*) $\frac{4}{5}\lambda' = \lambda'' =$ Angst Scala
2768·87 (auch Cu)	3045·76	(Huggins 3046·0)	3807·20
2702·53 (auch Cu)	2972·78	Report of the Brit. Ass. 1886 } 2972·8	3715·97
2700·33 (auch Cu)	2970·36	{ 2970·7 2970·0	3712·95
2613·7	2875·07	2875·1	3593·84
?2485·53 (auch Cu)	2734·08	2734·3	?3417·60
2438·0	2681·80	2681·8	3352·25
2403·75	2644·12	2644·2	3305·15

Tabelle III. (Fortsetzung.)

Rectificirte und adoptirte Wellenlängen (siehe Tabelle II, 5. Colonne!) $\lambda =$ (Angst. Scala	Wasser-spectrum (H_2O, H, *b*) $\frac{11}{10}\lambda = \lambda' =$ Angst. Scala	Wasserspectrum, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala	Hydrogen Virtuelle Strahlen (H, *b*) $\frac{5}{4}\lambda' = \lambda'' =$ Angst. Scala
2469·5 (auch Cu)	2606·45	[1] $\frac{H'}{2} = 2606·8$	3258·06
2279·32	2507·25	$\frac{H'}{2} = 2507·06$; 2506·8	3134·06
?2341·76 (auch Cu?)	2465·93	2565·9; $\frac{H'}{2} = 2465·75$	?3082·41
2229·73 (auch Cu)	2452·70	$\frac{H'}{2} = 2452·75$	3065·88
2227·43 (auch Cu)	2450·17	$\frac{H'}{2} = 2450·12$	3062 71
2221·83	2444·01	$\frac{H'}{2} = 2443·84$	3055·01
2214·93 (auch Cu); 2214·03 (auch Cu)	2436·42; 2435·43	$\frac{H'}{2} = 2436·2$; 2435·9	3045·53; 3044·25
2159·71	2375·68	2375·5	2969·60

[1] Das Symbol $\frac{H'}{2}$ bedeutet hier und in den folgenden Tabellen halbe Wellenlängen des sogenannnten zusammengesetzten Wasserstoffspectrums, von welchen sich nachweisen lässt, dass sie dem Wasserspectrum angehören. Dieselben müssen in solchen Fällen zu den Vergleichungen herangezogen werden, in welchen die entsprechenden Strahlen des Wasserdampfes zu schwach sind, um auf die photographische Platte zu wirken und messbare Linien zu erzeugen.

Tabelle IIIa. (Siehe Seite 801.)

Hydrogen Virtuelle Strahlen (H, *b*) λ'' = Angst. Scala (siehe Tab. III, 4. Colonne!)	Oxygen Virtuelle Strahlen (O, O′, *b*) $\frac{46}{41}\lambda''$ = Angst. Sc,	Wasserspectrum (H_2O, O, O′, *b*) $\frac{23}{32}\cdot\frac{46}{41}\lambda''$ = Angst. Scala	Wasserspectrum, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala
3807·20	4271·48	3070·13	3070·0
3715·97	4169·13	2996·56	2996·6 $\frac{H'}{2}$ = 2996·87
3712·95	4165·74	2994·12	$\frac{H'}{2}$ = 2994·21
3593·84	4032·11	2898·07	2898·1
3417·60?	3834·38	2755·95	
3352·25	3761·06	2703·25	$\frac{H'}{2}$ = 2703·18
3305·15	3708·21	2665·27	$\frac{H'}{2}$ = 2665·52
3258·06	3655·38	2627 30	2627·2
3134·06	3516·26	2527·31	$\frac{H'}{2}$ = 2527·11
3082·41?	3458.31?	2485·66?	2485·8
3065·88	3439·76	2472·32	$\frac{H'}{2}$ = 2472·10 2471·9
3062·71	3436·21	2469·77	2469·6
3055.01	3427 57	2463·56	$\frac{H'}{2}$ = 2463·97
3045·53 3044·29	3416·93 3415·54	2455·92 2454·92	2456·0 2454·7
2969·60	3331·74	2394·69	2394·8 $\frac{H'}{2}$ = 2394·96

Tabelle IIIb. (Siehe Seite 801.)

Hydrogen Virtuelle Strahlen (H, *b*) λ'' = Angst. Scala (siehe Tab. III, 4. Colonne!)	Oxygen Virtuelle Strahlen (O, O′, O″, *b*) $\frac{70}{59}\lambda''=$ Angst. Sc.	Wasserspectrum. (H_2O, O, O′, O″, *b*) $\frac{21}{32}\cdot\frac{70}{59}\lambda''=$ Angst. Scala	Wasserspectrum, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala
3807·20	4517·01	2964·29	Report of the Brit. Ass. 1886 2964·5[1]
3715·97	4408·77	2893·26	2893·5; $\frac{H'}{2}$ = 2893·1
3712·95	4405·19	2890·91	2890·8
3593·84	4263·87	2798·17	$\frac{H'}{2}$ = 2797·82
3417·60?	4054·78	2660·95	2660·9
3352·25	3977·24	2610·06	2609·7; $\frac{H'}{2}$ = 2609·86
3305·15	3921·36	2573·39	2573·4
3258·06	3865·49	2536·73	2536·6
3134·06	3718·37	2440·18	2440·3
3082·41?	3657·09?	2399·97?	2399·4
3065·88	3637·48	2387·10	2387·0
3062·71	3633·72	2384·63	$\frac{H'}{2}$ = 2384·78; 2384·3
3055·01	3624·59	2378·63	2378·6
3045·53; 3044·29	3613·34; 3611·87	2371·25; 2370·29	2371·2; $\frac{H'}{2}$ = 2370·43
2969·60	3523·25	2312·13	$\frac{H'}{2}$ = 2312·17

[1] Doppelt. Die brechbarere Linie des Paares.

(Gruppe II.) **Tabelle IV.** (Siehe Seite 804.)

Adoptirte Wellenlängen (siehe Tab. II, 5. Colonne) λ = Angst. Scala	Wasserspectrum beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala	Hydrogen Virtuelle Strahlen (H. *a*) $\frac{3}{2}\lambda = \lambda_1 =$ Angst. Scala	Wasserdampf berechnet H_2O, H. *a* $\frac{19}{30}\lambda_1 =$ Angst. Sc.	Wasserdampf, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar
2613·7[1]	2613·5	3920·55	2483·0	$\frac{H'}{2}$ = 2483·06 2482·6
2611·3	2611·0	3916·95[2]	2480·73	2480·7
2549·75	$\frac{H'}{2}$ = 2549·5	3824·62	2422·26	2422·4
2479·5	2479·3	3719·25	2355·52	2355·5
2462·0	$\frac{H'}{2}$ = 2462·4	3693·0	2338·9	$\frac{H'}{2}$ = 2339·1

[1] Knoten- oder Verzweigungsstrahl dieser mit der I. Gruppe.

[2] Der Hydrogenstrahl 3916·9 als Strahl der Gruppe (H. *a*) ist mit Rücksicht auf den der Gruppe (H. *b*) zugehörigen benachbarten Hydrogenstrahl bei 3916·5 (ungefähr) (siehe Mathem. Spectralanalyse des Magnesiums und des Kohlenstoffes, Wiener Berichte 1887, S. 61, Tafel Va, 3. Colonne) besonders bemerkenswerth, indem er dem Strahle $\frac{3}{2} \times 3916·95 = 5875·42$ (ungefähr) des freien primären Elementes „*a*" des Coroniums entspricht, während der letztere 3916·5 (ungefähr) mit dem Strahle $\frac{3}{2} \times 3916·5 = 5874·75$ (ungefähr) des primären Elementes „*b*" dem eigentlichen Heliumstrahl correspondirt. Der Heliumstrahl (D_3) 5875 (ungefähr) ist also doppelt. Die eine minder brechbare Componente gehört dem freien Coronium „*a*", die andere brechbarere dem **Helium**, das heisst dem primären Elemente „*b*" in jener Condensationsform an, in welche es geräth, wenn sich das Hydrogen dissociirt und sich dabei zugleich im Verhältnisse 2 : 3 ausdehnt.

Solche Regionen der Sonnenatmosphäre (oder der Atmosphäre weisser Sterne), in welchen zeitweilig etwa nur die eine der beiden Componenten des Hydrogens vorkommt, werden hiernach nur die eine entsprechende der beiden Componenten des Strahles (D_3) emittiren.

(Zur Gruppe II.) **Tabelle IV a.** (Siehe Seite 804.)

Hydrogen Virtuelle Strahlen (H, a) $\lambda_1 =$ siehe Tab. IV, 3. Colonne!	Wasser-spectrum, berechnet $\frac{3}{4}\lambda_1 =$ Angst. Scala	Wasser-spectrum, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala	Wasser-spectrum, berechnet $\frac{56}{75}\lambda_1 =$ Angst. Sc.	Wasser-spectrum, beobachtet von G. D. Liveing und J. Dewar Angst. Scala
3920·55	2940·41	{2940·6 {2940·3	2927·3	{2927·6 {2927·1
3916·95	2937·71	2937·8	2924·65	2924·8
3824·62	2868·47	{$\frac{H'}{2}$ = 2868·95 {2868·3	2855·71	{$\frac{H'}{2}$ = 2855·91 {2855·4
3719·25	2789·45	{2789·8 {(2789·1)	2777·04	{2777·4 {$\frac{H'}{2}$ = 2777·02
3693·0	2769·75	2770·0	2757·44	{$\frac{H'}{2}$ = 2757·16 {2757·0

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. IX. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XXII. SITZUNG VOM 7. NOVEMBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI—VII (Juni-Juli 1889) des Bandes 98, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Die Leitung der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien dankt für die Betheilung mit akademischen Schriften.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Dr. P. Salcher in Fiume ausgeführte Arbeit unter dem Titel: „Optische Untersuchung der Luftstrahlen“.

Ferner übersendet Herr Regierungsrath Mach drei in Gemeinschaft mit Herrn Med. stud. L. Mach ausgeführte Arbeiten, und zwar:

1. „Weitere ballistisch-photographische Versuche“.
2. „Uber longitudinale fortschreitende Wellen im Glase“.
3. „Über die Interferenz der Schallwellen von grosser Excursion“.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig in Wien übersendet eine im Laboratorium von Prof. v. Nencki in Bern begonnene, in seinem Laboratorium vollendete Arbeit von Dr. Richard Kerry: „Über die Zersetzung des Eiweisses durch die Bacillen des malignen Oedems“.

Das c. M. Herr Prof. R. Maly übersendet eine Abhandlung aus dem chemischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von Victor v. Zotta: „Uber Zinksulfhydrat“.

Herr Prof. Dr. A. Wassmuth in Czernowitz übersendet eine Abhandlung: „Über die bei der Torsion und Detorsion

von Metalldrähten auftretenden Temperaturänderungen."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Darstellungen zahlentheoretischer Functionen durch trigonometrische Reihen", von Herrn Franz Rogel in Brünn.
2. „Bemerkungen über den integrirenden Factor bei gewöhnlichen Differentialgleichungen", von Herrn Camillo Körner in Linz.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Prof. K. Fuchs in Pressburg, betitelt: „Directe Ableitung einiger Capillaritätsfunctionen".

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner in Wien, überreicht den zweiten Theil der unter seiner Leitung von Dr. M. Grossmann ausgeführten Untersuchung: „Über die Athembewegungen des Kehlkopfes".

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Constantin Freih. v. Ettingshausen überreicht eine von ihm und Prof. Franz Krašan in Graz verfasste Abhandlung, betitelt: „Untersuchungen über Ontogenie und Phylogenie der Pflanzen auf paläontologischer Grundlage".

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht einen vorläufigen ersten Bericht über die im Sommer d. J. ausgeführten erdmagnetischen Messungen in Budapest und Böhmen, welche einen Theil einer neuen magnetischen Aufnahme Österreichs bilden.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Albert Ier, Prince de Monaco, Résultats de Campagnes Scientifiques accomplies sur Son Yacht „l'Hirondelle". Fascicule I. Contribution à la Fauna Malacologique des Iles Açores. (Avec trois Planches.) Publiés sous Sa direction avec le concours de M. Le Baron Jules de Guerne, Chargé des Travaux zoologiques à bord. Imprimerie de Monaco, 1889; 4°.

Über Zinksulfhydrat

von

Victor v. Zotta.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag (Prof. Dr. Maly).

Gegen die Sulfhydrate der Alkalien verhalten sich die Metallsalze der Schwefelammoniumgruppe in der Regel so, dass unter Bildung eines Sulfidniederschlages Schwefelwasserstoff frei wird.

Abweichend davon nimmt Julius Thomsen[1] das Verhalten der Zinksalze an; er sagt, wenn Zinksulfatlösung mit einer äquivalenten Menge Natriumsulfhydrat niedergeschlagen wird, ist die Zersetzung vollständig, der Niederschlag enthält die ganze Zinkmenge und sei wahrscheinlich Zinksulfhydrat. Thomsen[2] hat dann auch die Wärmetönung dieser Processe untersucht, durch welche er seine Annahme begründet, indem er sagt: „Aus diesen Zahlen geht die Bildung des Zinksulfhydrats deutlich hervor, denn zwei Moleküle Schwefelwasserstoff geben bei der Reaction auf Zinkoxydhydrat eine um 2160 *c* grössere Wärmetönung, als ein Molekül, was nur von der Bildung des Zinksulfhydrates herrühren kann. Ferner löst sich das Zinksulfhydrat in Natriumsulfhydrat unter Entwicklung von 840 *c*, ebenso wie sich Zinkoxydhydrat in Natriumhydrat mit schwacher Wärmeentwicklung löst".

Ich versuchte nun die Existenz des bisher nicht bekannten und nicht analysirten Zinksulfhydrates auf analytischem Wege darzuthun, indem ich an obige Beobachtung Thomsen's die Fällung von Zinksulfat mit Natriumsulfhydrat anknüpfte. Es zeigte sich, dass ein Zinksulfhydrat von der normalen Zusammen-

---

[1] Berichte d. chem. Gesellschaft 1878, S. 2044.

[2] Thomsen, Thermochemische Untersuchungen III. Bd., S. 465.

setzung $Zn(HS)_2$, wenn überhaupt, jedenfalls nur ganz kurze Zeit bestehen kann, da erstens bei dieser Reaction Schwefelwasserstoff entweicht und anderseits der nun in der Flüssigkeit vorfindliche Niederschlag schon nach kurzer Zeit einen bedeutend geringeren Schwefelgehalt aufweist, als obigem Zinksulfhydrat zukommen würde.

Die Einzelnheiten über meine Versuche theile ich in Folgendem mit:

Zunächst wurde festgestellt, dass beim Mischen von Zinksulfatlösung mit Natriumsulfhydrat eine ansehnliche Menge Schwefelwasserstoff frei wird. Zu diesem Behufe wurde die Zinksulfatlösung ungefähr in der Verdünnung, wie sie Thomsen anwendete, d. i. 1 : 30, genommen und mit 2 Molekülen Natriumsulfhydrat in der gleichen Verdünnung zusammengebracht; dabei entwickelte sich sofort Schwefelwasserstoff, der nach einigem Stehen zum Theil entwich. Die Menge desselben wurde annähernd dadurch festgestellt, dass ich das ganze Gemisch (Flüssigkeit und Niederschlag) mit Bromwasser oxydirte, die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid fällte und den schwefelsauren Baryt wog. Dieser schwefelsaure Baryt wurde, selbstverständlich nach Abzug des Theiles, der dem vorhandenen Zinksulfat entsprach, verglichen mit dem Schwefelgehalte einer der angewandten gleichen Menge Natriumsulfhydratlösung. Die Differenz musste dem als Schwefelwasserstoff entwichenen Schwefel entsprechen. Zwei solche Parallelversuche ergaben, dass von dem Schwefel der Natriumsulfhydratlösung ungefähr 20% beim Mischen mit der äquivalenten Zinksulfatmenge entwichen waren; wegen Absorbtion des Schwefelwasserstoffes wird diese Menge noch grösser zu setzen sein, jedenfalls aber ergibt sich daraus, dass der entstandene Niederschlag nicht $Zn(SH)_2$ sein kann.

Anderseits wurde in ähnlicher Weise durch Oxydation mit Bromwasser das Verhältniss von Zink und Schwefel in dem Niederschlage festgestellt, welcher beim Mischen von Zinksulfat mit Natriumsulfhydrat entsteht, ohne dass der Niederschlag früher abfiltrirt, getrocknet oder sonst mit ihm etwas vorgenommen worden wäre. Nachdem die Lösung von 1 Molekül Zinksulfat mit 2 Molekülen Natriumsulfhydrat gemischt war, die Mischung betrug 60 cm^3, hob man nach einigem Stehen von der klaren

Lösung, die frei von Zink war, einen Theil, z. B. 20 cm^3, ab und bestimmte dessen Schwefelgehalt durch Oxydiren mit Bromwasser und Fällen mit Chlorbaryum. Anderseits wurde in dem 40 cm^3 betragenden Reste der Flüssigkeit, welche den suspendirten Niederschlag enthielt, gleichfalls durch Oxydiren der Schwefelgehalt bestimmt. Der Schwefelgehalt des Niederschlages musste somit der Differenz zwischen dem Schwefelgehalte des ganzen erwähnten Restes und jenem eines gleich grossen abgehobenen Theiles der Flüssigkeit entsprechen, wobei natürlich durch Nichtberücksichtigung des Volumens ein kleiner Fehler mit unterlief.

Es sind drei solcher Bestimmungen ausgeführt worden:

a) 20 cm^3 der abgehobenen Lösung gaben 0·293 *g* $BaSO_4$, der 40 cm^3 betragende Rest, 0·282 *g* Zinkoxyd entsprechend, gab 1·644 *g* $BaSO_4$, somit entsprechen dem Niederschlage 1·058 *g* $BaSO_4$. Zink und Schwefel sind daher im Verhältnisse von 1 : 1·31 Atomen vorhanden.

$$Zn : S = \frac{0\cdot282}{81} : \frac{1\cdot058}{233} = 1 : 1\cdot31.$$

b) 20 cm^3 der abgehobenen Lösung gaben 0.313 *g* $BaSO_4$, der 40 cm^3 betragende Rest, 0·282 *g* Zinkoxyd entsprechend, gab 1·665 *g* $BaSO_4$; es entsprechen somit dem Niederschlage 1·031 *g* $BaSO_4$, und das Atomverhältniss von Zink und Schwefel ist wie 1 : 1·28.

$$Zn : S = \frac{0\cdot282}{81} : \frac{1\cdot031}{233} = 1 : 1\cdot28.$$

c) 20 cm^3 der abgehobenen Lösung gaben 0·325 *g* $BaSO_4$, der Rest, 0·282 *g* Zinkoxyd entsprechend, gab 1·745 *g* $BaSO_4$. Dem Niederschlage entsprechen somit 1·095 *g* $BaSO_4$, und das Atomverhältniss von Zink und Schwefel ist wie 1 : 1·35.

$$Zn : S = \frac{0\cdot282}{81} : \frac{1\cdot095}{233} = 1 : 1\cdot35.$$

Im Mittel enthält daher der beim Mischen von Zinksulfat und Natriumsulfhydrat entstehende Niederschlag 1 Atom Zink auf 1·31 Atome Schwefel oder

3 Atome Zink auf 4 Atome Schwefel; derselbe ist entweder als ein (basisches) Zinksulfhydrat von der Formel:

$$Zn_3H_2S_4$$

aufzufassen oder als eine Verbindung von normalem Zinksulfhydrat mit Zinksulfid: $Zn(SH)_2 + 2ZnS$. Ein normales Sulfhydrat bildet sich auf die angegebene Weise nicht.

Aber auch die analysirte Verbindung ist verhältnissmässig wenig beständig; sie ist es nur innerhalb der noch theilweise mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit, wie sich daraus ergibt, dass, obwohl die obigen Bestimmungen zu verschiedenen Zeiten nach der Bildung des Niederschlages gemacht worden sind, doch immer das gleiche atomistische Verhältniss gefunden wurde. Sie ist aber nicht mehr beständig und existenzfähig gegenüber reinem Wasser; denn wird der Niederschlag des basischen Sulfhydrates filtrirt und am Filter gewaschen, bis das Waschwasser keine deutliche Reaction auf Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff mehr gibt, so ist er schon völlig zersetzt, denn ein so ausgewaschener Niederschlag enthielt nach der Oxydation mit Bromwasser Zink und Schwefel im Atomverhältnisse von 1 : 1·01, war somit bereits reines Zinksulfid.

In der oben citirten Abhandlung theilt ferner Thomsen noch die folgende wichtige Beobachtung mit: „Wenn eine Zinksulfatlösung mit dem doppelten Äquivalent[1] einer Lösung von Natriumsulfhydrat versetzt wird, erhält man keinen Niederschlag, sondern eine klare oder schwach opalisirende Flüssigkeit" und weiter: „das Verhalten der Zinksulfatlösung gegen Natriumsulfhydrat ist demnach ganz analog demjenigen der Lösung gegen Natronhydrat".

Bei der Wiederholung dieses Versuches, bei welchem die [illegible] angegeben ist, wurde [illegible] Schwefelwasserstoff frei wird, und zwar betrug der Verlust [illegible] Ver-

[1] Also auf 1 Molekül $ZnSO_4$ 2 Moleküle $NaSH$.

flüchtigung bei gewöhnlicher Temperatur wieder ungefähr 20% vom vorhandenen Schwefel.

Bei grösserer Verdünnung erhält man eine opalisirende Lösung auch nach Zusatz von weniger als 4 Molekülen Natriumsulfhydrat. Ich habe gefunden, dass sich der nach Zusatz von 2 Molekülen Natriumsulfhydrat erhaltene Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit durch Decantation getrennt, in Wasser aufgerührt schon in einer sehr kleinen Menge, etwa dem zehnten Theile von 2 Molekülen Natriumsulfhydrat auflöst. Schwaches Erwärmen befördert die Lösung.

Eine solche Lösung kann längere Zeit gekocht werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Viel weniger beständig ist sie, wenn sie durch Zusatz von 4 Molekülen Natriumsulfhydrat bereitet worden ist; dann setzt sich bei kurzem Kochen Zinksulfid ab. Sie wird auch durch Säuren, Alkalien und durch Salze, z. B. essigsaures Natron, gefällt. Selbst überschüssiges Natriumsulfhydrat bewirkt darin eine Fällung; dies macht erklärlich, warum in einer nur wenig überschüssiges Ätznatron enthaltenden alkalischen Zinkoxydlösung der durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag, eine entsprechende Verdünnung vorausgesetzt, bei weiterem Einleiten verschwindet, während dies bei grösserem Überschusse der Lauge nicht der Fall ist.

Die genannte Lösung zersetzt sich ferner nicht bloss beim Kochen, sondern schon von selbst in kurzer Zeit unter Abscheidung eines Niederschlages, wobei die überstehende Flüssigkeit fast frei von Zink wird. Bei grösserer Verdünnung hält sie sich länger unzersetzt.

Der durch freiwillige Zersetzung entstandene Niederschlag wurde analysirt und dabei vorgegangen wie bei den früheren Analysen.

a) 20 cm^3 der abgehobenen Lösung (es wurden 40 cm^3 abgehoben) gaben 0·74 *g* $BaSO_4$, der 20 cm^3 betragende Rest, 0·282 *g* Zinkoxyd entsprechend, gab 1·8 *g* $BaSO_4$; dem Niederschlage entsprechen somit 1·06 *g* $BaSO_4$. Das Atomverhältniss von Zink und Schwefel ist demnach wie 1 : 1·30.

b) 20 cm^3 der abgehobenen Lösung gaben 0·89 *g* $BaSO_4$, der Rest, 0·282 *g* Zinkoxyd entsprechend, 20 cm^3, betragend

3 Atome Zink auf 4 Atome Schwefel; derselbe ist entweder als ein (basisches) Zinksulfhydrat von der Formel:

$$Zn_3H_2S_4$$

aufzufassen oder als eine Verbindung von normalem Zinksulfhydrat mit Zinksulfid: $Zn(SH)_2+2ZnS$. Ein normales Sulfhydrat bildet sich auf die angegebene Weise nicht.

Aber auch die analysirte Verbindung ist verhältnissmässig wenig beständig; sie ist es nur innerhalb der noch theilweise mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit, wie sich daraus ergibt, dass, obwohl die obigen Bestimmungen zu verschiedenen Zeiten nach der Bildung des Niederschlages gemacht worden sind, doch immer das gleiche atomistische Verhältniss gefunden wurde. Sie ist aber nicht mehr beständig und existenzfähig gegenüber reinem Wasser; denn wird der Niederschlag des basischen Sulfhydrates filtrirt und am Filter gewaschen, bis das Waschwasser keine deutliche Reaction auf Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff mehr gibt, so ist er schon völlig zersetzt, denn ein so ausgewaschener Niederschlag enthielt nach der Oxydation mit Bromwasser Zink und Schwefel im Atomverhältnisse von 1 : 1·01, war somit bereits reines Zinksulfid.

In der oben citirten Abhandlung theilt ferner Thomsen noch die folgende wichtige Beobachtung mit: „Wenn eine Zinksulfatlösung mit dem doppelten Äquivalent[1] einer Lösung von Natriumsulfhydrat versetzt wird, erhält man keinen Niederschlag, sondern eine klare oder schwach opalisirende Flüssigkeit" und weiter: „das Verhalten der Zinksulfatlösung gegen Natriumsulfhydrat ist demnach ganz analog demjenigen der Lösung gegen Natronhydrat".

Bei der Wiederholung dieses Versuches, bei welchem dieselbe Concentration der Lösungen angewendet wurde, wie vorher angegeben ist, wurde die Richtigkeit der Behauptung Thomsen's constatirt, aber beobachtet, dass dabei ebenfalls Schwefelwasserstoff frei wird, und zwar betrug der Verlust durch Ver-

[1] Also auf 1 Molekül $ZnSO_4$ 4 Moleküle NaSH.

flüchtigung bei gewöhnlicher Temperatur wieder ungefähr 20% vom vorhandenen Schwefel.

Bei grösserer Verdünnung erhält man eine opalisirende Lösung auch nach Zusatz von weniger als 4 Molekülen Natriumsulfhydrat. Ich habe gefunden, dass sich der nach Zusatz von 2 Molekülen Natriumsulfhydrat erhaltene Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit durch Decantation getrennt, in Wasser aufgerührt schon in einer sehr kleinen Menge, etwa dem zehnten Theile von 2 Molekülen Natriumsulfhydrat auflöst. Schwaches Erwärmen befördert die Lösung.

Eine solche Lösung kann längere Zeit gekocht werden, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Viel weniger beständig ist sie, wenn sie durch Zusatz von 4 Molekülen Natriumsulfhydrat bereitet worden ist; dann setzt sich bei kurzem Kochen Zinksulfid ab. Sie wird auch durch Säuren, Alkalien und durch Salze, z. B. essigsaures Natron, gefällt. Selbst überschüssiges Natriumsulfhydrat bewirkt darin eine Fällung; dies macht erklärlich, warum in einer nur wenig überschüssiges Ätznatron enthaltenden alkalischen Zinkoxydlösung der durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschlag, eine entsprechende Verdünnung vorausgesetzt, bei weiterem Einleiten verschwindet, während dies bei grösserem Überschusse der Lauge nicht der Fall ist.

Die genannte Lösung zersetzt sich ferner nicht bloss beim Kochen, sondern schon von selbst in kurzer Zeit unter Abscheidung eines Niederschlages, wobei die überstehende Flüssigkeit fast frei von Zink wird. Bei grösserer Verdünnung hält sie sich länger unzersetzt.

Der durch freiwillige Zersetzung entstandene Niederschlag wurde analysirt und dabei vorgegangen wie bei den früheren Analysen.

a) 20 *cm*³ der abgehobenen Lösung (es wurden 40 *cm*³ abgehoben) gaben 0·74 *g* $BaSO_4$, der 20 *cm*³ betragende Rest, 0·282 *g* Zinkoxyd entsprechend, gab 1·8 *g* $BaSO_4$; dem Niederschlage entsprechen somit 1·06 *g* $BaSO_4$. Das Atomverhältniss von Zink und Schwefel ist demnach wie 1 : 1·30.

b) 20 *cm*³ der abgehobenen Lösung gaben 0·89 *g* $BaSO_4$, der Rest, 0·282 *g* Zinkoxyd entsprechend, 20 *cm*³, betragend

1·918 *g* $BaSO_4$, dem Niederschlage entsprechen demnach 1·028 *g* $BaSO_4$, und das Atomverhältniss von Zink und Schwefel ist wie 1 : 1·27.

Demnach waren auf 1 Atom Zink im Mittel 1·28 Atome Schwefel enthalten, der Niederschlag hatte also dieselbe Zusammensetzung und scheint identisch zu sein mit dem früher analysirten Zinksulfhydrat.

Durch diese Analyse, welche mit einem Material erhalten wurde, das unter ganz anderen Verhältnissen bereitet war, als der früher analysirte Körper, gewinnt die Annahme, dass man es mit einem Körper von constanter Zusammensetzung zu thun hat, an Wahrscheinlichkeit. In beiden Fällen stimmte durch das Verhältniss von Zink zu Schwefel die Analyse zur Formel $Zn_3H_2S_4$.

Endlich wurde auch der durch Aussalzen entstehende Niederschlag untersucht, zu welchem Behufe zu der mehrfach erwähnten Lösung Natriumacetat gefügt, der Niederschlag filtrirt und schliesslich mit Alkohol ausgewaschen wurde. Er löste sich dann, vom Filter genommen im Wasser zu einer stark opalisirenden Flüssigkeit auf, welche mit Bromwasser oxydirt und auf ihr Verhältniss von Zink zu Schwefel untersucht wurde. Es ergaben sich auf 65 Theile Zink 32·8 Theile Schwefel, wonach der Körper die Zusammensetzung des Zinksulfids hatte. Die Lösung in Wasser ist als colloidale Lösung von Schwefelzink zu betrachten.

XXIII. SITZUNG VOM 14. NOVEMBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft V — VII (Mai — Juli 1889) des Bandes 98, Abtheilung III. der Sitzungsberichte vor.

Herr Geh. Regierungsrath Dr. August Wilhelm v. Hofmann in Berlin dankt für seine Wahl zum ausländischen Ehrenmitgliede dieser Classe.

Die Direction der Naturforschenden Gesellschaft zu Emden (Provinz Hannover) ladet die Mitglieder der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zur Jubelfeier des fünfundsiebenzigjährigen Bestandes dieser Gesellschaft ein, welche am 29. December d. J. stattfinden wird.

Das w. M. Herr Hofrath v. Barth überreichte eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Rudolph Jahoda: „Über Orthonitrobenzylsulfid und Derivate desselben."

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von Dr. Br. Lachowicz, Privatdocent an der k. k. Universität in Lemberg: „Über die saure Restenergie anorganischer Salze."

Hierauf folgten die Mitglieder der Classe einer Einladung des Herrn Wangemann zu seinem Vortrage über den Phonograph von Edison, welcher zu diesem Zwecke im grünen Saale des Akademiegebäudes aufgestellt worden war.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Hofmann, Aug. Wilh. v., Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde. Gesammelte Gedächtnissreden. (Mit Porträtzeichnungen von Julius Ehrentraut). 3 Bände. Braunschweig, 1888; 8°.

Über Orthonitrobenzylsulfid und Derivate desselben

von

Rudolf Jahoda.

Assistent an der k. k. Versuchsanstalt für Lederindustrie in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

Das Orthonitrobenzylchlorid liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, nicht wie man erwarten sollte, das entsprechende Amidoproduct, sondern wie Lellmann und Stickel[1]) gefunden haben, das Orthobenzylenimid. Auf Veranlassung des Herrn Dr. Goldschmiedt sollte Dr. v. Seutter die Wirkungsweise anderer Reductionsmittel studiren. Da aber der genannte Herr das Laboratorium nach den ersten Versuchen verliess, übernahm ich die Durchführung der Arbeit.

Als Ausgangsmaterial diente mir ein Orthonitrobenzylchlorid, das den Farbenwerken in Höchst entstammte, und das nach einmaligem Umkrystallisiren ganz weiss erhalten wurde und den richtigen Schmelzpunkt von 49° zeigte.

Dasselbe wurde in Partien zu 10 *g* in Alkohol gelöst, mit Ammoniak versetzt, und Schwefelwasserstoff in die Lösung eingeleitet, die auf dem Wasserbade erwärmt wird. Nach ungefähr halbstündiger Einwirkung schied sich ziemlich viel eines gelblich weissen grosskrystallinischen Niederschlages aus. Bei lang andauernder Einwirkung wird die Lösung tief roth. Die Krystalle wurden abfiltrirt und mit den späteren Ausscheidungen vereinigt; dann aus sehr viel Alkohol umkrystallisirt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19. 1611.

Bei langsamer Ausscheidung bilden sich grosse blättrige, federartig zusammengesetzte Krystalle. Das Umkrystallisiren wurde sehr oft vorgenommen, bis der Schmelzpunkt constant bei 124° blieb. Es sei vorgreifend schon erwähnt, dass diese Verbindung als Orthonitrobenzylsulfid anzusprechen ist.

Bei längerer Behandlung mit Schwefelwasserstoff schied sich auch Schwefel aus. Beim Umkrystallisiren wurde noch ein schwefelhaltiger Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt um 100° liegt; die Quantität in der er auftrat, war für eine genaue Untersuchung unzureichend.

Nach dem starken Einengen der Mutterlaugen scheiden sich wieder Krystalle aus, die ein von dem Sulfid ganz verschiedenes Aussehen zeigten; sie waren bernsteingelb. Beim Eindampfen schon konnte man einen lauchartigen, höchst widerlichen Geruch wahrnehmen, der alle Schleimhäute auf das heftigste reizt; dieser Geruch ist auch den Krystallen eigenthümlich, und diese verursachen auch, auf die Haut gebracht, einen heftigen brennenden Schmerz. Es zeigte sich bei einem späteren Versuch, dass diese Verbindung mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Nach dem Auswaschen mit Wasser, zur Entfernung alles Chlorammoniums und Trocknen zwischen Fliesspapier zeigte der Körper den Schmelzpunkt von 47°; er stellt das Orthonitrobenzyldisulfid vor, dessen Beschreibung weiter unten folgt.

Die Verbrennungsanalysen dieser schwefelhaltigen Körper wurden sämmtlich mit Anwenduug der von Blau [1] angegebenen Modification ausgeführt, die sich für diese Substanzen als besonders vortheilhaft erwies, gegenüber der gewöhnlichen, und der Kopfer'schen Methode. Zur Schwefelbestimmung erwies es sich vortheilhaft mit Soda und Salpeter zu schmelzen, und zwar wurde das Gemenge in einen Platintiegel gefüllt, und dieser umgekehrt in einen grösseren gestellt, was schon früher von Piria für die Halogenbestimmung angegeben wurde.

Orthonitrobenzylsulfid.

Weisse Krystallblättchen mit einem Stich ins Gelbe oft von beträchtlicher Grösse. In Wasser vollständig unlöslich, in kaltem

[1] Monatshefte für Chemie. Mai 1889.

Alkohol sehr wenig löslich, leicht dagegen in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig. Aus Benzol scheidet sich das Sulfid in besonders schönen, zuweilen ziemlich grossen Krystallen aus, die in der Farbe den Schwefelkrystallen gleichen.

Es schmilzt scharf bei 124°. Die Analysen, sowie die weiter unten beschriebenen Reactionen sprechen zweifellos für folgende Constitutionsformel:

$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CH_2 \end{cases} \quad CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > S \qquad C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \\ NO_2 \end{cases}$$

I. 0·1643 *g* Substanz gaben 0·3334 *g* Kohlensäure, 0·0624 *g* Wasser.

II. 0·1995 *g* „ „ 0·4048 *g* „ 0·0793 *g* Wasser.

III. 0·1863 *g* „ „ 0·3763 *g* „ 0·0676 *g* Wasser.

IV. 0·2645 *g* Substanz brauchten 9 *cm*³ Schwefelsäure, vom Titer 1 *cm*³ = 0·01054 *g* Soda (Kjeldahl).

V. 0·3073 *g* Substanz gaben 0·2323 *g* schwefelsaures Barium.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $(C_6H_4CH_2NO_2)S$
	I	II	III	IV	V	
C.....	55·33	55·33	55·08	—	—	55·26
H	4·22	4·41	4·03	—	—	3·94
N ...	—	—	—	9·47	—	9·21
S.....	—	—	—	—	10·38	10·52

Die Entschwefelungsversuche mit metallischem Quecksilber, sowie mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kali blieben resultatlos.

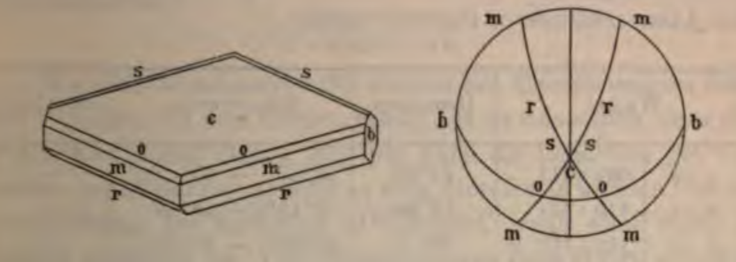
Herr Dr. Josef Gränzer hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle des Orthonitrobenzylsulfids zu messen, wofür ihm hier der wärmste Dank ausgesprochen sei.

Er berichtet hierüber Folgendes:

„Die nach der Endfläche tafelförmig entwickelten Krystalle mit rhombischem Umriss erweisen sich als **monoklin**. Die

Diagonalen dieser Tafeln haben die Maximalgrösse von 6 und 3 *mm*. $\beta = 60° \, 34'$, Axenverhältniss $a:b:c = 0·53623:1:1·04866$. Eine Vorstellung von der Ausbildung der Krystalle gibt Fig. 1, ihre sphärische Projection Fig. 2.

Fig. 1. Fig. 2.



Folgende Formen gelangten zur Beobachtung:

$$c = (001) = oP \qquad o = (111) = -P$$

$$b = (010) = \infty P \infty \qquad r = (\bar{3}37) = \frac{3}{7} P$$

$$m = (110) = \infty P \qquad s = (\bar{1}\bar{7}.17.1) = \frac{1}{17} P.$$

c als die grösste Fläche erscheint gewöhnlich glatt oder parallel der Kante mit dem Prisma gerieft, öfter wurden Vicinalflächen bemerkt. Das Klinopinakoid b ist, wenn überhaupt vorhanden, recht klein, daher zur Messung wenig geeignet.

Abgesehen von c zeigt das aufrechte Prisma m die grössten Flächen, die aber noch immer verhältnissmässig schmal bleiben, wesshalb der Prismenwinkel nicht sehr gut messbar ist; an manchen Krystallen sind die Prismenflächen fast ausschliesslich die seitlichen Begrenzungselemente der Tafeln und erscheinen nicht selten infolge voraneilenden Flächenwachsthums mehr oder weniger gekrümmt. Die als Grundpyramide angenommene Fläche o ist recht glatt, bildet eine schmale Abstumpfung der Kante $m\,c$, welch letzterer Umstand sich bei der Messung der Zone $m\,c$,

ızig gut messbaren, durch stark in die Länge gezogene
ᴄe in unliebsamer Weise bemerkbar macht. Die Pyramide *r*
chmal und gewöhnlich rauh, daher der Winkel ungenau,
ungenauer jener für *s*, da sie oft nur eine Schimmermessung
attet.

Inwiefern Messung und Rechnung zusammen stimmt, möge
s folgender Zusammenstellung entnommen werden; die drei
erst angeführten Winkel wurden der Berechnung von β und
es Axenverhältnisses zugrunde gelegt.

Winkel		Gemessen	Grenzwerthe	Gerechnet
$c:o$	001 · 111	44°59′	44°47′ — 45° 9½′	—
$m:o$	110 : 111	18°34½′	18°12½′— 18°44′	—
$m:m$	110 : 1$\bar{1}$0	50° 4′	49°59′ — 50°10½′	—
$c:m'$	001 : $\bar{1}\bar{1}$0	116°24½′	116°22½′—116°57′	116°26½′
$c:r$	001 : $\bar{3}$37	56° 1′	54°57′ — 57°49′	55°40′
$c:s$	001 : $\bar{1}\bar{7}$.17.1	7°	5°46′ — 8°50½′	6°56′
$m:b$	110 : 010	64°59′	64°52′ — 65° 1′	64°58′
$o:o$	111 : 1$\bar{1}$1	39° 1′	38°58′ — 39° 2½′	40°56′
$o:b$	111 : 010	70°29½′	70°24′ — 70°34′	69°32

Erwähnenswert ist eine ziemlich vollkommene Spaltb
nach dem aufrechten Prisma $m = (110)$; die Krystalle
nämlich infolge mechanischen Eingriffes ein Zerspringen
der Kante $m : c$ und als Winkel der dadurch entstande
sonderungsfläche mit c wurde 115° 19′ gemessen, was
dem Winkel $c\,m' = 001 : 110 = 116° 26^1/_2{}'$ entspricht
Mit dem monoklinen Systeme stimmt das optisc
überein. Im parallel-polarisirte
nach den Diagonalen
Im

Kleine Täfelchen wurden mit dem Adam-Schneider'schen Apparate [1] untersucht; der Axenwinkel für Roth (unter Anwendung rothen Glases) wurde als Mittel aus fünf Ablesungen zu 32° 5′, jener für Blau (blaues Glas) zu 40° 21′ bestimmt; Differenz somit 8° 16′. Die Schiefe der Mittellinie *a* gegen die Basis wurde bei rothem Glase mit 9° 40′, bei blauem Glase mit 10° 10′ gefunden, Differenz 30′; die Dispersion ist also horizontal, wie es erforderlich ist."

Reduction.

5 *g* Orthonitrobenzylsulfid wurden mit überschüssigem Zinn und Salzsäure bis zum Kochen erhitzt; es ist wesentlich, dass die Flüssigkeit lebhaft siedet, weil nur dann die Reduction gut von statten geht, ebenso empfiehlt es sich, dieselbe in kleinen Partien vorzunehmen. Die Reduction ist vollendet, wenn alles Sulfid in Lösung gegangen ist. Vom überschüssigen Zinn filtrirt, scheiden sich aus dem Filtrat beim Abkühlen weisse Krystalle ab. Sie schienen ganz rein, wurden daher filtrirt, bei 100° getrocknet und verbrannt. Die Analyse zeigte, dass kein Zinndoppelsalz hier vorliegt, sondern das Chlorhydrat des Reductionsproductes in ziemlich reinem Zustande. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff entzinnt und eingeengt; es scheiden sich sternförmig gruppirte gelb gefärbte Krystalle aus, die aber noch deutlich sichtbar durch Schwefelzinn verunreinigt waren. Sie wurden daher wieder in Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und hierauf das Salz mit Kali zerlegt; die entstehende weisse Fällung geht beim Schütteln leicht in Äther über. Die ätherische Lösung wurde nach Zusatz von wenig Salzsäure abdestillirt. Ein lichtgelber flockiger Niederschlag bleibt zurück, er wurde in Alkohol gelöst, und filtrirt. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Krystalle stellen das Chlorhydrat einer Base vor, welche folgendermassen constituirt ist.

Orthoamidobenzylsulfid.

$$\left.\begin{array}{ll} C_6H_4 & \begin{array}{l} NH_2 \\ CH_2 \end{array} \\ C_6H_4 & \begin{array}{l} CH_6 \\ NH_2 \end{array} \end{array}\right\rangle S.$$

[1] Tschermaks M. P. M. II. Bd. p. 430.

Wenn man die wässerige Lösung des Chlorhydrates mit Ammoniak zerlegt, so entsteht zuerst eine weisse Emulsion und es lassen sich selbst unter dem Mikroskop nur feine Tröpfchen wahrnehmen; nach längerem Stehen setzen sich dagegen am Boden feine lange Nadeln ab. Sie sind gelb mit einem Stich ins Braune, seidenartig glänzend. Der Schmelzpunkt liegt bei 70°; in Alkohol und Äther leicht löslich, nur im ganz reinen Zustande unverändert haltbar.

Die Substanz wurde im Vacuum getrocknet.

0·1754 *g* Substanz gaben 0·4419 *g* Kohlensäure und 0·1004 *g* Wasser.

Daraus ergibt sich in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_8N)_2S$
C	68·70	68·85
H	6·35	6·55

Orthoamidobenzylsulfidchlorhydrat wurde, wie schon oben erwähnt, dargestellt; bildet aus verdünntem Alkohol rubinrothe Krystalle. Diese enthalten zwei Moleküle Krystallwasser, die sie bei 100° verlieren, wobei sie die rothe Farbe einbüssen und nur mehr lichtrosa gefärbt erscheinen. Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen.

Analyse der lufttrockenen Substanz.

I. 0·1263 *g* Substanz gaben 0·0132 *g* Wasser,
II. 0·1826 *g* „ „ 0·3214 *g* Kohlensäure und 0·1016 *g* Wasser.
III. 0·2813 *g* „ „ 0·1710 *g* schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_7H_8NHCl)_2S+2H_2O$
	I	II	III	
H_2O	10·45	—	—	10·20
C	—	48·01	—	47·56
H	—	6·24	—	6·23
S	—	—	8·35	9·06

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz.

I. 0·1378 *g* Substanz gaben 0·2670 *g* CO_2 und 0·0739 *g* H_2O.
II. 0·2147 *g* „ „ 0·4164 *g* „ „ 0·1020 *g* „

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_7H_8NHCl)_2S$
C	52·84	52·88	52·99
H	5·95	5·27	5·68

Aus der Lösung des Chlorhydrates fällt Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz.

0·3151 *g* Substanz gaben 0·2950 *g* Kohlensäure und 0·0700 *g* Wasser und 0·0934 *g* Platin.

	Gefunden	Berechnet
C	25·53	25·72
H	2·47	2·75
Pt	29·51	29·71

Oxydation.

Das Sulfid wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·3 mehrere Stunden hindurch am Wasserbade erwärmt; ein Theil ging in Lösung, ein grösserer jedoch blieb, auf der Flüssigkeit schwimmend, unangegriffen. Die Salpetersäure wurde mit kohlensaurem Natron abgesättigt, hierauf mit Äther ein weisser Körper entzogen, der den Schmelzpunkt 162° zeigte und sich als das Sulfoxyd erwies. Besser geht die Oxydation vor sich, wenn man mit concentrirter Salpetersäure im geschlossenen Rohr bei Wasserbadtemperatur erhitzt, oder auch bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lange stehen lässt. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein lichtgelber flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen ein lockeres Pulver, bei 164° schmelzend, vorstellt. Beim Stehenlassen mit Salpetersäure scheiden sich oft ausgezeichnet ausgebildete Krystalle aus, von der Grösse mehrerer Centimeter; an der Luft geben dieselben Salpetersäure ab und werden trübe. Es liegt somit zweifellos die Verbindung

$(C_6H_4CH_2NO_2)_2SO, HNO_3$ vor. Das erhellt auch noch daraus, dass die Verbindung beim Erwärmen braune Dämpfe entwickelt, und den Schmelzpunkt des Sulfoxyds zeigt.

Das Oxyd lässt sich auch leicht darstellen, wenn man das Sulfid in Eisessig löst, und mit etwas mehr als der berechneten Menge übermangansaueren Kalis oxydirt. Vom Braunstein filtrirt, wird die Lösung mit viel Wasser verdünnt, es scheidet sich das Sulfoxyd in Form weisser wolliger Flocken aus. Mit Wasser gut gewaschen, zeigt es den Schmelzpunkt 163°. Das Filtrat mit Kali neutralisirt, gibt an Ather noch erhebliche Mengen von Sulfoxyd ab; ebenso empfiehlt es sich, den Braunstein mit Alkohol zu extrahiren. Es ist in Alkohol und Äther leicht löslich.

I. 0·1963 *g* Substanz gaben 0·3819 *g* CO_2 und 0·0642 *g* H_2O
II. 0·2030 *g* „ „ 0·3898 *g* „ „ 0·0752 *g* „ .

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_4CH_2NO_2)_2SO$
	I	II	
C.....	53·05	52·36	52·50
H.....	3·63	4·11	3·75

Bei dreistündiger Einwirkung rauchender Salpetersäure auf das Sulfid oder Sulfoxyd im geschlossenen Rohr bei 150°; oder auch bei der Einwirkung von viel überschüssigem Kaliumpermanganat auf das Sulfid in Eisessigsäurelösung, und nachheriger Behandlung wie oben, bildet sich das Sulfon, als feine weisse, seidenglänzende Krystallnädelchen, die den Schmelzpunkt um 200° zeigen.

0·1044 *g* Substanz gaben 0·1900 *g* CO_2 und 0·0355 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_4CH_2NO_2)_2SO_2$
C.....	49·63	50·00
H.....	3·78	3·58

Es wäre sehr interessant gewesen, auch die Halogenalkyladditionsverbindung herzustellen, oder auch Brom an das Sulfid zu addiren, was mir aber unter keinen Umständen gelingen

wollte, obwohl ich die Versuchsbedingungen mehrfach modificirte. Bei der Behandlung mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr bei 130° entstand ausschliesslich eine schwarze harzige Substanz bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich unverändertes Sulfid.

Disulfid.

Das Disulfid ist in warmem Alkohol leicht löslich, und scheidet sich beim Erkalten als sehr voluminöse, dem coagulirten Eiweiss ähnliche, formlose Masse aus, beim Trocknen schrumpft sie sehr zusammen.

Beim langsamen Abdunsten der Lösung scheiden sich gelbe Krystalle aus. Das Disulfid besitzt einen sehr heftigen reizenden Geruch; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 47°.

Die Möglichkeit, dass in dieser Substanz das Sulfhydrat vorliege, da doch die Analyse darüber nicht Aufschluss zu geben vormag, ist ausgeschlossen: erstens weil sie auf Quecksilberoxyd nicht einwirkt, dann auch, weil sie in Alkali unlöslich, und schliesslich fehlt ihr auch die allen Mercaptanen eigenthümliche Fähigkeit, mit Metallsalzen charakteristische Fällungen zu geben.

I. 0·1977 *g* Substanz gaben 0·3632 *g* CO_2 und 0·0758 *g* H_2O
II. 0·1983 *g* „ „ 0·3600 *g* „ „ 0·0695 *g* „ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_4CH_2NO_2)_2S_2$
	I	II	
C	50·09	49·50	50·00
H	4·24	3·90	3·57

Das Disulfid gibt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure das Sulfhydrat, das sich durch seinen widerlichen Geruch kenntlich machte, und auch mit Eisenchlorid eine rothe Färbung gab.

Quecksilberchlorid gibt mit der alkoholischen Lösung des Disulfids einen weissen Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzt.

Über die saure Restenergie anorganischer Salze

von

Dr. Br. Lachowicz,

Privatdocent an der k. k. Universität Lemberg.

Im Anschlusse an die frühere Abhandlung über obigen Gegenstand,[1] sowie an die Abhandlung über die Verbindungen der organischen Basen mit anorganischen Salzen,[2] erlaube ich mir die dort angedeuteten Verbindungen, deren Bildung und Zusammensetzung einen weiteren Beitrag zur Charakteristik der chemischen Natur dieser Verbindungen im Allgemeinen, der Metallsalze im Besonderen liefern soll, näher zu beschreiben.

Wie ich schon früher nachweisen konnte, zeigen die Salze der schweren Metalle den organischen Basen gegenüber ein verschiedenes Verbindungsvermögen. Diese verschiedene Eigenschaft der Metallsalze wurde durch eine Tabelle illustrirt, worin eine Reihe derselben mit steigender Verbindungsfähigkeit aufgestellt wurde. Die ungleiche Verbindungsfähigkeit wurde auf einfachem chemischem Wege geprüft und namentlich, es wurden die organischen Basen, eine nach der anderen, in einer Benzol- oder Ätherlösung, der Einwirkung wässeriger Lösungen verschiedener Metallsalze ausgesetzt und aus der Leichtigkeit oder Schwierigkeit, mit welcher die Basen aus der betreffenden Lösung ausgezogen wurden, ihre Verbindungsfähigkeit abgeleitet. Es ist leicht einzusehen, dass diese Beurtheilung nicht immer zu richtigen Schlüssen führen kann, weshalb nur solche Salze und Basen zusammengestellt wurden, deren Unterschiede im gegenseitigen Verhalten keinen Zweifel übrig liessen. Es zeigte sich

[1] Journal für praktische Chemie, [2], **39**, 99.

[2] Monatshefte für Chemie, **9**, 510.

ferner, dass die Verbindungsfähigkeit im innigen Zusammenhange mit der Bildungswärme der betreffenden Metallsalze steht.

An das oben Angeführte schloss sich nun die Aufgabe an, die Qualität der sich bildenden Niederschläge, beziehungsweise Verbindungen zu untersuchen. Auf Grund des bis jetzt untersuchten Materials konnte vorhergesehen werden, dass die Metallsalze sich in verschiedenem Verhältnisse mit organischen Basen verbinden können und die Voruntersuchung bewies wirklich die Thatsache, dass die durch die Basen erzeugten Niederschläge sehr oft Gemische von mehreren Verbindungen darstellen. Es wurde daher Sorge getragen, die Bedingungen zu erforschen, bei welchen einheitliche Körper entstehen, um womöglich viele Verbindungsformen der betreffenden Salze und Basen zu erhalten. Im Nachfolgenden wurden nun die diesbezüglichen Daten zusammengestellt, wobei noch bemerkt werden muss, dass es sich bei der Untersuchung mehr um das gegenseitige Verbindungsverhältniss der Basen und Salze, als um die Eigenschaften fertiger Verbindungen handelte.

Salpetersaures Silberoxyd

besitzt unter allen untersuchten Salzen die grösste Verbindungsfähigkeit mit organischen Basen; seine Verbindungskraft übersteigt die Kraft, mit welcher auch die schwächsten der untersuchten Basen in Benzol- oder Ätherlösung zurückgehalten werden. Es wurden Verbindungen und Niederschläge mit nachstehenden Basen untersucht.

Piperidin zu einer wässerigen, selbst stark verdünnten Lösung von Silbernitrat zugesetzt, erzeugt sogleich einen grauen amorphen Niederschlag, welcher weder in Wasser, noch in Alkohol löslich ist. Derselbe, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet, wurde analysirt.

0·2545 *g* Substanz, in einem Porzellantiegel geglüht, liessen 0·2369 *g* Ag zurück; dem entsprechen:

	Gefunden	Berechnet für Ag_2O
Ag...	92·71	93·10%.

Pyridin erzeugt in nicht zu stark concentrirten wässerigen Lösungen von Silbernitrat keinen Niederschlag. Es unterscheidet sich in dieser Beziehung das Pyridin und seine Homologen von Piperidin und Chinolin, welche das Silbersalz sogleich niederschlagen. Pyridin verbindet sich jedoch mit Silbernitrat zu äusserst löslichen Verbindungen, von denen Jörgensen[1] zwei dargestellt hatte und namentlich:

$$(C_5H_5N)_2 . AgNO_3,$$
$$(C_5H_5N)_3 . AgNO_3.$$

Chinolin, mit einer wässerigen Lösung von Silbernitrat zusammengeschüttelt, bewirkt sogleich einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden kann. Aus wässerigem Alkohol krystallisiren farblose Nadeln, die lufttrocken analysirt wurden.

Die Base (*B*) wurde im freien Zustande gewogen;[2] Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N)_2 . AgNO_3$
Ag....	25·44	25·23%
(*B*)...	60·9	60·2.

Die Formel $(C_9H_7N) . AgNO_3$ verlangt 43·2% (*B*).

---

[1] Journal für praktische Chemie, [2] 27, 478; 33, 491.

[2] Zur Ermittlung des Procentgehaltes der Base wurden viele Verbindungen vermittelst concentrirter Natronlauge zersetzt und die Base mit Äther ausgezogen, wonach derselbe aus kleinem abgewogenem Kölbchen abdestillirt wurde. Nach dem Trocknen wurde die Base als solche gewogen oder in eine Platinchloridverbindung umgewandelt. Die in Wasser löslichen oder mehr flüchtigen Basen wurden als Platinchloridverbindungen, gewöhnlich nach vorherigem Ausfällen des Metalles, ausgeschieden. In Verbindungen mit $CuCl_2$, $HgCl_2$ konnte die Base als saure Platinchloridverbindung mittelst Äther von $CuCl_2$ oder $HgCl_2$ getrennt werden. Die auf die erste bequemlichste Art erhaltenen Zahlen waren zwar nicht von gewünschter Genauigkeit, es konnte jedoch in Betreff der Anzahl der Moleküle der Base kein Zweifel übrigbleiben. Alle Verbindungen wurden bei 100° oder 110° getrocknet, um den Krystallwassergehalt zu ermitteln. Zur Analyse wurden meistentheils die lufttrockenen genommen.

Dieselbe Verbindung wurde auch von Hoogewerf[1] dargestellt. Versuche, um andere Verbindungsformen zu erhalten, führten zu keinem definitiven Resultate.

Anilin verbindet sich mit Silbernitrat in wässeriger Lösung zu einem öligen Körper, welcher sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist. Mit Wasser gekocht zersetzt er sich. Die Verbindung konnte nicht in reinem Zustande dargestellt werden.

o-Toluidin bewirkt, mit einer wässerigen Lösung von Silbernitrat geschüttelt, einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sowohl in Wasser, als auch in Alkohol löslich ist. Mit Alkohol gekocht, wird ein Theil zersetzt, indem sich das graue Silberoxyd ausscheidet und die Base zu einem violettrothen Farbstoff oxydirt wird.

a) Wird der Niederschlag aus nicht zu heissem Alkohol rasch umkrystallisirt, so scheiden sich beinahe farblose Nadeln aus, welche lufttrocken analysirt wurden.

Die Base wurde im freien Zustande, das Silber als AgCl gewogen. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7.NH_2)_5.AgNO_3$
Ag....	15·39	15·31%
(*B*) ...	76·18	75·88.

b) Wird der Niederschlag aus nicht zu heissem Wasser rasch umkrystallisirt, so werden mehr oder weniger violett gefärbte Nadeln erhalten, je nachdem sich mehr oder weniger des ursprünglichen Körpers zersetzt hatte. Die Analyse des lufttrockenen Körpers ergab:

Die Base wurde in freiem Zustande, das Silber als AgCl und Ag gewogen. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $(C_7H_7.NH_2)_4.AgNO_3$
Ag....	18·62	18·55	18·06%
(*B*) ...	72·2	—	71·5.

[1] Ber., XIII, 1640.

Der gefundene Mehrgehalt an Silber lässt sich durch die immer stattfindende, wenn auch geringe Zersetzung erklären. Die unter *b)* erhaltenen Krystalle, noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, zeigten eine noch viel grössere Zersetzung: 0·2000 *g* Substanz, in einem Porcellantiegel geglüht, liessen 0·0394 *g* Ag zurück, woraus sich 19·70% Ag berechnet.

p-Toluidin in Alkohol aufgelöst erzeugt in einer wässerigen Lösung von Silbernitrat sogleich einen weissen, krystallinischen, in Wasser und in Alkohol löslichen Niederschlag. Beim Umkrystallisiren wird diese Verbindung viel schneller zersetzt als die aus *o*-Toluidin. Selbst bei grosser Vorsicht konnten nur dunkelbraunrothe Nadeln erhalten werden. Aus dem Grunde führte auch die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten lufttrockenen Substanz zu keiner bestimmten Formel. Es wurden nämlich 25·88% Ag gefunden, während $(C_7H_7.NH_2)_5.2AgNO_3$ nur 24·68% Ag erfordert und alle anderen einfachen Verbindungsformen sich noch mehr von dem Gefundenen unterscheiden.

β-Naphthylamin. Wird eine alkoholische Lösung von *β*-Naphthylamin mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von Silbernitrat zusammengebracht, so scheiden sich farblose Nadeln aus, die nach einiger Zeit dunkel werden. Mit Alkohol gekocht zersetzen sie sich. Aus Alkohol rasch umkrystallisirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet wurden sie analysirt.

Die Base und das Silber wurden als solche gewogen. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_9N)_2.AgNO_3$
	I	II	
Ag....	24·00	23·93	23·69%
(*B*) ...	—	63·8	62·7.

α-Naphthylamin und Phenylhydrazin oxydiren sich beim Zusammenbringen ihrer alkoholischen Lösungen mit alkoholischer Lösung von Silbernitrat rasch, indem sich Silberoxyd ausscheidet.

Kupferchlorid.

Das Kupferchlorid besitzt eine starke Verbindungsfähigkeit, die jedoch schwächer als die des salpetersauren Silberoxyds, stärker aber als die von Quecksilberchlorid zu sein scheint. Es wurden Verbindungen mit nachstehenden Basen untersucht:

Chinolin. *a)* (Kupferchlorid in wässeriger Lösung.)

Wird Chinolin zu einer wässerigen Kupferchloridlösung zugesetzt, so scheidet sich sogleich ein amorpher, schmutzigblauer Niederschlag aus, welcher sich, mit Alkohol oder Wasser gekocht, zersetzt. Der in der Kälte ausgeschiedene Niederschlag, mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, wurde analysirt.

Die Base wurde aus Platinchloridverbindung berechnet, das Kupfer mittelst Zink aus der Verbindung ausgeschieden und gewogen. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N)_2 . CuCl_2$
Cl....	17·89	18·11%
Cu ...	16·19	16·07
(*B*)...	66·2	65·8.

b) (Kupferchlorid in alkoholischer Lösung.)

Chinolin erzeugt in einer alkoholischen Kupferlösung einen schmutziggrünen Niederschlag, welcher mikroskopisch untersucht aus zwei Körpern besteht. Der eine, eine gelbe amorphe Substanz, ist in Alkohol sehr schwer löslich. Der andere, dunkelviolett gefärbte Säulchen, löst sich in Alkohol gut auf; in Wasser ist er unlöslich. Mittelst Alkohol konnte demnach der letztere in Lösung gebracht werden, aus welcher Säulchen auskrystallisirten. Diese bei 110° getrocknet, wurden analysirt.

Die Base wurde als Platinchloridverbindung, das Kupfer mittelst Zink ausgeschieden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N)_4 . CuCl_2$
Cu ...	9·74	9·69%
(*B*) ...	78·4	79·3.

c) (Kupferchlorid in ätherischer Lösung.)

Wird eine ätherische Lösung von Chinolin im Überschuss mit einer ätherischen, verdünnten Kupferlösung vermischt, so scheidet sich allmählig ein krystallinischer, dunkelvioletter Körper aus, welcher unter dem Mikroskope fast ausschliesslich aus violetten flachen Säulchen besteht. Um eine mögliche Änderung der Zusammensetzung durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht herbeizuführen, wurde der krystallinische Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit Äther ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab:

Das Kupfer wurde nach Reduction mittelst Zink als Metall gewogen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N)_4 . CuCl_2$
Cu....	9·75	9·69%
Cl....	11·10	10·92.

Bei unzureichender Menge des Chinolins fällt ein schmutziggrüner Niederschlag, welcher aus zwei Körpern besteht, die sich beim Erwärmen mit Alkohol zersetzen.

Pyridin erzeugt in einer wässerigen Kupferchloridlösung, in kleiner Menge zugesetzt, einen bläulich-weissen Niederschlag, der in Alkohol löslich ist. Mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, wurde er analysirt.

Die Base wurde als Platinchloridverbindung ausgeschieden. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_5N)_3 . 2CuCl_2$
Cl....	28·25	28·11%
(*B*)...	46·1	46·5.

β-Naphthylamin, in Alkohol aufgelöst, erzeugt in einer wässerigen verdünnten Lösung von Kupferchlorid einen braunen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Derselbe, frisch gefällt, wurde mit wässerigem Alkohol ausgewaschen und lufttrocken analysirt.

Die Base wurde in freiem Zustande gewogen; das Kupfer mittelst Zink ausgeschieden. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9N)_4.CuCl_2$
Cl....	10·51	10·10%
Cu ...	8·80	8·92
(*B*) ...	80·4	81·01.

α-Naphthylamin, in Alkohol aufgelöst, bewirkt in einer alkoholischen Lösung von Kupferchlorid einen im ersten Moment kupferrothen Niederschlag, welcher bald dunkelblau wird. Derselbe ist in Alkohol löslich. Rasch auf das Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, wurde er analysirt. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9N)_4.CuCl_2$
Cl....	10·37	10·10%
Cu ...	8·96	8·92.

Quecksilberchlorid.

Pyridin erzeugt in einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher sich im Überschusse von Pyridin auflöst. Wird eine solche Lösung mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung vorsichtig versetzt, so scheiden sich farblose glänzende Nadeln aus, die auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Analyse ergab:

Die Base wurde als Platinchloridverbindung ausgeschieden, das Quecksilber als HgS gewogen. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_5N)_3.2HgCl$ ...*a)*
Cl....	18·40	18·22%
Hg ...	51·00	51·34
(*B*) ...	29·6	30·4.

Wird obige Verbindung in heissem Wasser aufgelöst, so scheiden sich beim Abkühlen lange farblose Nadeln aus. Die Analyse dieser über Schwefelsäure getrockneten Nadeln ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N.HgCl_2$	...*b)*
Cl	20·07	20·28%	
Hg ...	56·92	57·14	
(*B*) ...	21·9	22·5.	

Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

Um sich zu überzeugen, ob ein Überschuss von freiem Pyridin das Verbindungsverhältniss nicht ändere, wurde die Verbindung *a)* aus pyridinhaltigem Wasser umkrystallisirt. Auch in diesem Falle schied sich der Körper *b)* aus.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N.HgCl_2$
Cl	20·32	20·28%.

Die Verbindung *b)* wurde von W. Lang[1] aus wässeriger Quecksilberchloridlösung erhalten.

Chinolin. Wird die Base zu einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung zugesetzt, so scheidet sich sogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, sich in mikroskopischen kurzen Säulchen ausscheidet. In Wasser ist er sehr schwer löslich.

Die Analyse ergab:

Die Base wurde als Platinchloridverbindung ausgeschieden. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N).HgCl_2$
Cl	17·34	17·75%
Hg ...	49·57	50·00
(*B*) ...	31·67	32·25.

o-Toluidin. Werden verdünnte alkoholische Lösungen von *o*-Toluidin und Quecksilberchlorid zusammengebracht, so scheiden sich kleine glänzende Nädelchen aus, die jedoch in der Hitze zersetzt werden. Bis 50° kann die Verbindung in Wasser oder Alkohol ohne Zersetzung erwärmt werden. Der ursprüngliche

[1] Ber. XXI, 1578.

krystallinische Niederschlag, auf das Filter gebracht, mit Alkohol gewaschen, wurde lufttrocken analysirt.

Die Base wurde als Platinchloridverbindung ausgeschieden. Der Körper enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NH_2).HgCl_2$
Cl	18·95	18·78%
Hg ...	52·61	52·91
(*B*) ...	27·79	28·30.

Wird *o*-Toluidin mit wässeriger Quecksilberchloridlösung geschüttelt, so scheidet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, dieselben Eigenschaften und Zusammensetzung besass. Es wurde nämlich:

	Gefunden	Berechnet
Cl	18·29	18·78%.

Methylanilin erzeugt in wässeriger Quecksilberchloridlösung einen gelblichen Niederschlag, der sich in Alkohol auflöst und daraus in gelblichen Nädelchen ausscheidet. Die Analyse führte zu keiner bestimmten Formel.

Dimethylanilin bewirkt in einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einen gelblichweissen Niederschlag. Werden alkoholische Lösungen der Base und des Salzes derart verdünnt, dass beim Zusammenbringen im ersten Moment kein Niederschlag entsteht, so scheiden sich nach einiger Zeit mikroskopische, fast farblose Täfelchen aus, die, bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, bis 90° erwärmt sich grün färben und zersetzen. Wiewohl die Ausscheidung der Kryställchen bei grosser Vorsicht stattfand, zeigte die Analyse, dass sich immer Gemische von Verbindungen bilden, und dass das Verhältniss der letzteren verschieden sein kann.

β-Naphthylamin, in Alkohol aufgelöst, erzeugt in wässeriger Quecksilberchloridlösung einen gelblichweissen schweren Niederschlag. In Alkohol aufgelöst, scheidet sich der Körper in gelblichen Säulchen aus. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

Die Base wurde als solche gewogen. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9N)_3.2HgCl_2$
Cl....	14·64	14·62%
Hg...	39·87	40·19
(*B*)...	43·3	44·1.

Werden alkoholische verdünnte Lösungen der Base und des Salzes zusammengebracht, so scheiden sich gelbliche glänzende Blättchen aus, die in Alkohol löslich sind und dieselbe Zusammensetzung besitzen. Es wurde 14·93% Cl gefunden.

Die Sulfate des Kupfers, Zinks und Mangans.

Die obigen Sulfate besitzen eine kleinere Verbindungsfähigkeit als die vorher beschriebenen Salze. Die grösste Verbindungsfähigkeit unter ihnen besitzt das Kupfersulfat, dann folgt Zink-, endlich das Mangansulfat. Das Kupfersulfat bildet mit vielen Basen amorphe Niederschläge, die sich entweder gar nicht oder sehr schwer umkrystallisiren lassen. Die anderen zwei Sulfate bilden meistentheils leicht lösliche und krystallinische Niederschläge. Die meisten Verbindungen, welche untersucht waren, entsprechen dem Verhältnisse von 3 (Base) : 2 (Sulfat). Es wurden Verbindungen mit nachstehenden Basen untersucht:

o-Toluidin erzeugt in Kupfersulfatlösung einen schön grünen Niederschlag, der wenig in kaltem Wasser, nicht aber in Alkohol löslich ist. Der lufttrockene Niederschlag verliert bei 110° ein Molekül Wasser. Es wurde nur die Schwefelsäure ermittelt.

Es wurde gefunden .... 29·43% SO_4
$3(C_7H_7NH_2).2CuSO_4+H_2O$ erfordern .. 29·22% SO_4.

Chinolin erzeugt in Kupfersulfatlösung einen grünen, in kaltem Wasser wenig, nicht in Alkohol löslichen Niederschlag. Mit Wasser erhitzt, zersetzt er sich. Der lufttrockene Niederschlag verliert bei 110° ein Molekül Krystallwasser.

Es wurde gefunden .... 26·49% SO_4
$3(C_9H_7N).2CuSO_4+H_2O$ erfordern .... 26·55% SO_4.

p-Toluidin, in Alkohollösung, erzeugt in wässeriger Zinksulfatlösung einen weissen, krystallinischen in Wasser und Alkohol löslichen Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet wurde er analysirt.

Die Base wurde in freiem Zustande gewogen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NH_2)_3 . 2ZnSO_4$
SO_4	29·46	29·81%
(*B*)	49·1	49·9.

Phenylhydrazin erzeugt in wässeriger Zinksulfatlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag. Derselbe löst sich sowohl in Wasser, wie in Alkohol auf. Aus Wasser krystallisirt die Verbindung in flachen breiten Nadeln.

Es wurde nur die Menge der Schwefelsäure in der lufttrockenen und bei 110° getrockneten Substanz ermittelt.

	I	II
Es wurde gefunden	28·89	30·02% SO_4
$(C_6H_8N_2)_3 . 2ZnSO_4 + H_2O$ erfordert	29·04	— % SO_4
$(C_6H_8N_2)_3 . 2ZnSO_4$ erfordert	—	29·72% SO_4.

Werden verdünnte wässerige Lösungen von Phenylhydrazin und Mangansulfat zusammengebracht, so scheiden sich bald farblose, breite, sternförmig gruppirte Nadeln aus. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser auf, während sie fast in Alkohol unlöslich ist. Längere Zeit in Lösung gehalten zersetzt sie sich. Der lufttrockene Körper, bis 110° erwärmt, ändert sein Gewicht nicht. Die Analyse ergab:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $(C_6H_8N_2)_3 . 2MnSO_4$
SO_4	30·95	30·29	30·62%
Mn	17·63	—	17·58
H_2O	—	—	—

Kupfernitrat.

Das Kupfer- und Bleinitrat besitzt fast gleiche Verbindungsfähigkeit. Nur stärkere Basen können durch diese aus einer

Benzol- oder Ätherlösung ausgezogen werden. Es wurden Verbindungen mit nachstehenden Basen untersucht:

p-Toluidin, in Alkohol aufgelöst, bildet mit einer wässerigen Kupfernitratlösung einen gelblichgrünen krystallinischen Niederschlag, der ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich ist. Ein bei Überschuss von Kupfernitrat gebildeter Niederschlag, mit Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet, wurde analysirt.

Die Base wurde im freien Zustande, das Kupfer als CuO gewogen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NH_2)_2.Cu(NO_3)_2$
Cu....	17·06	16·71%
(*B*)...	52·5	53·3.

Bei einem anderen Versuch wurde von der wässerigen Kupfernitratlösung zur alkoholischen Toluidinlösung tropfenweise nur so viel zugesetzt, dass die Base im Überschuss blieb. Der gebildete krystallinische Niederschlag besass dieselben Eigenschaften, wie der beim Überschuss von Kupfernitrat erhaltene. Mit Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet wurde er analysirt.

Das Kupfer wurde als CuO gewogen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NH_2)_2.Cu(NO_3)_2$
Cu....	16·98	16·71%.

o-Toluidin löst sich in wässeriger Kupfersulfatlösung beträchtlich auf. Der schmutziggrüne Niederschlag, welchen überschüssiges *o*-Toluidin bildet, enthielt bei einem Versuch 43·7% Cu. Eine Benzollösung von *o*-Toluidin, mit wässeriger Kupfernitratlösung geschüttelt, bildet keinen Niederschlag, während das *p*-Toluidin bei denselben Bedingungen sogleich einen hellgrünen Niederschlag erzeugt.

Salpetersaures Bleioxyd.

Die wässerige Lösung von Bleinitrat erzeugt, mit Anilin geschüttelt, sogleich einen weissen Niederschlag. Mit Chinolin

Toluidinen, Methyl- und Dimethylanilin und Xylidin bildet sie entweder schwer oder gar keinen Niederschlag. Wird aber die wässerige Lösung von Bleinitrat mit gleicher Volummenge Alkohol versetzt, so erzeugen in dieser Lösung alle genannten Basen sogleich amorphe weisse Niederschläge, die sich in Wasser auflösen und daraus in Blättchen oder Säulchen krystallisiren.

Der durch Anilin erzeugte Niederschlag, in heissem Wasser aufgelöst, schied sich in farblosen Blättchen aus. Der umkrystallisirte und lufttrockene Körper ändert bei 110° sein Gewicht nicht. Die Analyse ergab:

Das Blei wurde aus der Verbindung $PbCrO_4$ berechnet.

	Gefunden	Berechnet für $PbNO_3.OH$
Pb ...	72·39	72·38%.

o-Toluidin erzeugt dieselbe Verbindung.

	Gefunden	Berechnet für $PbNO_3.OH$
Pb ...	72·30	72·38%.

Nickelchlorür.

Anilin, Toluidine und ihre Homologen in Benzol aufgelöst, erzeugen, mit wässeriger Lösung von Nickelchlorür geschüttelt, keinen Niederschlag. Piperidin und Pyridin fällen Nickelhydroxydul; Chinolin verbindet sich erst in der Wärme.

Phenylhydrazin erzeugt in einer wässerigen Nickelchlorürlösung einen grünlichgelben Niederschlag, der in Alkohol unlöslich, in Wasser sich leicht auflöst. Aus stark mit Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet, wurde er analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_8N_2)_2.NiCl_2$
Cl....	20·39	20·52%.

Cadmiumchlorid.

Ähnlich wie durch Zinkchlorid können auch durch Cadmiumchlorid nur stärkere Basen aus ihren Benzol- oder Ätherlösungen

ausgezogen werden. Die krystallinischen Niederschläge lösen sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol auf.

p-Toluidin, in Alkohol aufgelöst und zu einer wässerigen Cadmiumchloridlösung zugesetzt, erzeugt einen krystallinischen weissen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die ausgeschiedenen feinen Nadeln wurden bei 110° getrocknet und analysirt.

Das Cadmium wurde als CdS gewogen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NH_2)_2.CdCl_2$
Cl....	18·12	17·88%
Cd ...	28·82	28·21.

o-Toluidin und Cadmiumchlorid, beide in alkoholischen und derart verdünnten Lösungen zusammengebracht, damit im ersten Moment kein Niederschlag entstehe, scheiden nach einiger Zeit einen in farblosen Tafeln krystallisirenden Körper aus, der ziemlich schwierig in Alkohol löslich, sich damit gut auswaschen lässt. Bei 100° getrocknet wurde die Verbindung analysirt.

Die lufttrockene Verbindung enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NH_2.CdCl_2$
Cl.....	24·83	24·48%
Cd	38·89	38·62.

Aus der Zusammenstellung der vorstehenden, sowie der von anderen Autoren untersuchten Verbindungen ergibt sich unzweifelhaft, dass ein und dasselbe Metallsalz mit einer und derselben Base mehrere Verbindungen einzugehen vermag, und dass das Verbindungsverhältniss von gegebenen Bedingungen abhängig ist. An diesen scheint die Natur der Base keinen merklichen Antheil zu nehmen. Vorwiegend sind es Lösungsmittel und Temperatur einerseits und grössere oder geringere Löslichkeit anderseits, welche die Bildung einer Verbindung auf Kosten aller

möglichen bedingen. Seltener übt die Menge der vorhandenen Bestandtheile einen merklichen Einfluss aus. Oft bilden sich bei denselben Bedingungen mehrere Verbindungen, die zugleich ausgeschieden werden. Diese Thatsache lässt annehmen, dass auch dort, wo dies nicht geschieht, mehrere Verbindungen in der Lösung gedacht werden müssen. Obgleich nun die Base keinen Antheil an dem Verhältniss, in welchem sie sich mit dem Metallsalz verbindet, zu nehmen scheint, kann dasselbe von den Metallsalzen nicht gesagt werden, und dies ist, worauf ich mir näher einzugehen erlaube.

Es wurden bis jetzt von verschiedenen Autoren gegen 60 verschiedene Verbindungen der Basen mit anorganischen Salzen dargestellt. Ein Blick auf diese reicht hin, in den meisten Verbindungen eine Abhängigkeit des Äquivalentes der Base vom chemischen Werthe der Säure des Salzes zu bemerken, oder mit anderen Worten, es gibt Verbindungen, die als normale angesehen werden können. So haben wir:

(Anilin)$_2$.$ZnSO_4$	(*o*-Toluidin)$_2$.$HgCl_2$	(Piperidin)$_2$.$PtCl_2$
„ .$ZnCl_2$	„ .$HgBr_2$	(Pyridin)$_2$.$PtCl_2$
„ .$ZnBr_2$	„ .$HgJo_2$	„ .$CuCl_2$
„ .$ZnJo_2$	(*p*-Toluidin)$_2$.$NiCl_2$	„ .$CdCl_2$
„ .$HgCl_2$	„ .$CoCl_2$	„ .$CdJo_2$
„ .$Hg(NO_3)_2$	„ .$CdCl_2$	(Chinolin)$_2$.$ZnCl_2$
„ .$SnCl_2$	„ .$ZnCl_2$	„ .$CdJo_2$
„ .$Hg(CN)_2$	„ .$HgCl_2$	„ .$PtCl_2$
„ .$CoCl_2$	„ .$HgBr_2$	„ .$CuCl_2$
„ .$NiCl_2$	„ .$HgJo_2$	„ .$Hg(NO_3)_2$
„ .$CuSO_4$	„ .$PtCl_2$	
„ .$CuCl_2$	„ .$Cu(NO_3)_2$	
„ .$PtCl_2$	(Phenylhydrazin)$_2$.$NiCl_2$	
(Anilin)$_3$.$AsCl_3$	(β-Naphthylamin)$_2$.$CuSO_4$	
„ .$BiCl_3$		

In allen diesen Verbindungen — und sie bilden eine überwiegende Mehrheit der bis jetzt erhaltenen — richtet sich die Molekülanzahl der Base nach dem chemischen Werthe der Säure. Unter diesem chemischen Werthe der Säure verstehe ich die Anzahl der chemischen Einheiten, welche sich immer mit dem säurebildenden Theil der Säure verbinden, um ein Molekül zu

bilden, und durch welche die Säure ein- oder vielbasisch wird. Wenn ich mir vorstelle, dass z. B. die Gruppe SO_4 zweiwerthig ist, weil sie sich immer mit zwei chemischen Einheiten verbindet, so bildet sie auch dann, wenn sie als Salz auftritt, in Anwesenheit von Basen Verbindungen, gewöhnlich mit zwei Molekülen der Base. Die Salze der einbasischen Säuren verbinden sich gewöhnlich noch mit so viel Molekülen der Base, wie viel chemische Einheiten der säurebildende Theil des Salzes repräsentirt.

Analoge Verhältnisse finden wir in Verbindungen der organischen Basen mit anorganischen Säuren selbst. Auch hier gibt es normale Verbindungen, welche eine bedeutende Mehrheit aller derartigen Verbindungen bilden und in welchen die Molekülanzahl der Base sich nach dem chemischen Werthe der Säure, d. i. ob sie ein- oder vielbasisch ist, richtet, wie z. B.:

$$(\text{Anilin})_2 . (HCl)_2$$
$$(\text{Anilin})_2 . H_2SO_4$$
$$(\text{Naphthylamin})_2 . H_2SO_4 \text{ u. dergl.}$$

Wir besitzen zwar keinen directen Beweis dafür, dass es eben dieser säurebildende Theil des Salzes ist, von welchem die Molekülanzahl der Base abhängig ist und sich nicht vielleicht nach der Valenz des Metalles richtet; dennoch finden wir in dieser Analogie der Verbindungen mit Salzen einerseits und mit Säuren anderseits einen indirecten Beweis, dass diese letztere Annahme durch nichts Anderes gerechtfertigt wäre, denn es könnte schwer vorausgesetzt werden, dass die zwei Wasserstoffatome der Schwefelsäure die weitere Bindung der zwei Moleküle der Base veranlassen. Es muss im Gegentheil angenommen werden, dass ungeachtet dieser zwei Wasserstoffatome oder ihnen äquivalenter chemischer Einheiten, durch welche die beiden Werthigkeiten der SO_4-Gruppe vertreten sind, die chemischen Affinitätsgrössen dieser Atomgruppe noch nicht verloren gegangen sind, und dass diese doppelten Verbindungen mit organischen Basen vermittelst derselben chemischen Kräfte entstanden sind, welche durch die beiden Valenzen der SO_4-Gruppe wirkten.

Dieser Einfluss der Säure auf die Molekülanzahl der Base und die gebliebene Energie in den Salzen kann auch in anderen

Verbindungen bemerkt werden, die, wenn auch gering an der Zahl, jedoch eine Gesetzmässigkeit zeigen, die vielleicht in der Zukunft von grösserem Belang sein wird. Wenn ein „zweiwerthiges" Salz — wenn wir uns so auszudrücken erlauben — in eine höhere Verbindungsstufe eintritt, so addiren sich immer (inwiefern es bis jetzt bekannt ist) weitere zwei Moleküle der Base hinzu. So haben wir:

$(Pyridin)_4 . Cu SO_4$ [1]
$(Pyridin)_4 . Cu_2Cl_2$ [2]
$(Pyridin)_6 . Cu_2 Cl_2$ [2]
$(Chinolin_4 . Cu Cl_2$ [3]
$(\alpha\text{-}Naphthylamin)_4 . Cu Cl_2$ [3]
$(\beta\text{-}Naphthylamin)_4 . Cu Cl_2$.[3]

Wenn man auch keinen Grund anzunehmen hat, warum andere Verbindungen, mit 3, 5... Molekülen der Base nicht existiren könnten, da solche mit einem Molekül bekannt sind, so scheinen doch die mit gerader Zahl die vorherrschenden zu sein. Das Silbernitrat dagegen, welches nach dem Vorhergehenden ein „einwerthiges" Salz vorstellen soll, hält sich auch nicht an diese geraden Zahlen der Moleküle, sondern bildet Verbindungen mit 2, 3, 4 und 5 Molekülen der Base, als wenn die Monobasicität der Säure die Erhöhung der Verbindungsstufe um einzelne Moleküle zuliesse.

Die Verbindungen von höherer Verbindungsstufe als die normalen sind die Consequenz der ungesättigten Energie der Säure.

Was die Verbindungen von niedrigerem Sättigungsgrade anbelangt, so werden solche ebensowohl durch Salze, wie auch durch Wasserstoffsäuren gebildet, und ihre Bildung kann entweder durch die Ungleichwerthigkeit der Valenzen oder durch die Löslichkeitsverhältnisse erklärt werden.

Wiewohl nun diese einzelnen angedeuteten Gesetzmässigkeiten in Folge eines zu geringen vorliegenden Materials noch

---

[1] Jörgensen l. c.
[2] Lang, Ber. XXI, 1578.
[3] S. oben.

keinen Beweis für sich liefern können, so zeigt sich doch aus dem ganzen gegenseitigen Verhalten der Basen und Salze unzweifelhaft ein bestimmter Einfluss der Säure auf das Verbindungsverhältniss der organischen Basen. Dieser Einfluss könnte nicht existiren, wenn die Energie der Säure in den betreffenden Salzen gänzlich neutralisirt wäre. In diesem gegenseitigen Verhalten haben wir einen Grund mehr zu behaupten, dass in den Salzen wenigstens der schweren Metalle ein Theil der sauren Energie nicht befriedigt ist, und dass diese Salze keine neutralen Verbindungen vorstellen. Diese Behauptung stützt sich nun auf folgende Thatsachen:

1. Alle Salze der schweren Metalle und starker Säuren verbinden sich mit Basen.

2. Die Verbindungen der Salze mit Basen sind analog den Verbindungen der Säuren mit Basen gebildet, und namentlich wird in den ersteren dieselbe Abhängigkeit der Base von dem säurebildenden Theile des Salzes gefunden, welche bei den Verbindungen der Säuren selbst stattfindet, und welche in derselben Kraft, die den Säurekern zu einem Molekül verband, ihren Grund hat.

3. Verschiedene Salze derselben Säure besitzen verschiedenes Verbindungsvermögen, je nach der Qualität des Metalles und namentlich, je stärker die Basicität eines Metalles ist, desto kleiner ist das Verbindungsvermögen des entsprechenden Salzes.

4. Je grösser die Bildungswärme eines Salzes gegenüber anderen mit derselben Säure ist, oder je mehr Energie in Form von Wärme die Bestandtheile bei der Bildung eines Salzes ausgeschieden haben, desto kleiner ist sein Verbindungsvermögen.

Wie ich schon früher[1] darauf hinzuweisen Gelegenheit hatte, entsprechen den Thatsachen die älteren Begriffe über die Bildung der Salze besser als die heutigen. Es gehören nach jenen die heutigen Wasserstoffsäuren zu derselben Kategorie der Salze und es entspricht den Metalloxyden in den Salzen das H_2O in den Sauerstoffsäuren, welches die Rolle der Base vertritt. Es hängt nun von der Base ab, wieviel von der Energie der Säure neutralisirt wird, und da das H_2O als eine sehr schwache Base ange-

[1] L. c.

sehen werden muss, so ist es klar, dass es sehr vieler Wassermoleküle bedarf, um die Energie der eigentlichen Säure (z.B. SO_3) zu erschöpfen. Wenn ich mir jetzt die oben angeführten Verbindungen der Salze mit organischen Basen ins Gedächtniss rufe — und sie beweisen, dass ein Salz in der Lösung in Anwesenheit einer genügenden Menge der organischen Base in einer Verbindung mit dieser nach unbestimmtem Verhältniss, je nach der gebliebenen sauren Energie des Salzes gedacht werden muss, und dass diese Verbindung vermittelst derselben chemischen Kräfte, welche das Molekül des Metallsalzes zu Stande brachten, sich bildet — so kann ich mir leicht die Verdünnungswärme z. B. der Schwefelsäure als eine Erscheinung hauptsächlich der Neutralisation der Schwefelsäure durch Wasser, oder mit anderen Worten, eine Erscheinung der Bildung von chemischen Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser vorstellen. Dasselbe lässt sich auch von der Lösungswärme der Metallsalze sagen. Eine Zurückführung auf mechanischen Ursprung, anstatt auf chemische Wirkungen, müsste die Erklärung der Bildung der sich wirklich ausscheidenden Verbindungen der Salze mit Basen durch physikalische Kräfte zur Folge haben.

G. A. Hagemann hat in seinen Abhandlungen[1] zu beweisen gesucht, dass viele thermo- und volumchemische Erscheinungen durch die Annahme einer Restenergie in den sogenannten neutralen Salzen erklärt werden müssen. Ich habe diese Abhandlungen etwas später zur Hand bekommen, sonst würde ich mich in meiner früheren Abhandlung auch auf die durch Hagemann erörterte Nothwendigkeit der Annahme einer Restenergie berufen.

Je verschiedener die Wege sind, auf welchen man zu einer Restenergie gelangt, desto mehr gewinnt der Gegenstand selbst. Das wichtigste Ergebniss des bis jetzt Angeführten ist die Thatsache, dass die Sättigung der Werthigkeiten eines Atoms oder einer Atomgruppe, sogar einer chemischen Verbindung, die Energie derselben nicht immer erschöpft, vorausgesetzt, dass sie erschöpft werden kann.

Was die relative Grösse der sauren Restenergie anbetrifft, so habe ich sie früher, ausser aus der Verbindungsfähigkeit der

[1] Aus dem Dänischen von P. Knudsen übersetzt. Berlin 1887, 1888.

Salze mit organischen Basen, auch aus der Bildungswärme der entsprechenden Salze abgeleitet, weil ich einen Zusammenhang der Bildungswärme mit der Verbindungsfähigkeit bemerkte. Um nun die Richtigkeit meiner Anschauungsweise zu bestätigen, erlaube ich mir, die aus der Bildungswärme abgeleitete saure Restenergie einiger Chloride mit der durch diese Chloride bewirkten Vergrösserung der chemischen Wirkung der Salzsäure zu vergleichen. Es hat nämlich H. Trey[1] in Riga gefunden, dass die Haloidsalze die katalytische Wirkung der Salzsäure nach folgendem Verhältniss vergrössern:

KCl	$NaCl$	$BaCl_2$	$LiCl$	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$
1·121	1·199	1·205	1·240	1·246	1·251	1·304.

Wenn jetzt diese Chloride nach ihrer sauren Energie in der Lösung, d. i. nach der (Bildungswärme) — (Lösungswärme) geordnet werden, so ergibt sich dieselbe Reihe und namentlich:

	KCl	$NaCl$	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$LiCl$	$CaCl_2$	$MgCl_2$
Cal.	22·0	19·7	19·2	17·3	17·0	15·2	11·6.

Der Unterschied in den Gliedern $SrCl_2$, $LiCl$ kann leicht in dem Versuchsfehler seinen Grund haben, wenn man berücksichtigt, dass das Verhalten beider Salze in beiden Fällen fast dasselbe ist.[2]

In Betreff der alkalischen Restenergie der neutralen Sulfate möchte ich mir noch eine Bemerkung erlauben. Aus dem Verhalten der Sulfate des Mangans, Cadmiums, Zinks und Kupfers ist zu schliessen, dass dieselben eine ausgesprochen saure Energie besitzen. Es ist sogar unschwer aus der Verbindungsfähigkeit zu entscheiden, dass die saure Energie derselben in der angeführten Reihenfolge wächst. Falls es nun Gründe gäbe, welche für die alkalische Restenergie sprechen würden, wie z. B. die durch Thomsen thermisch bewiesene Einwirkung der Schwefel-

[1] Journal für praktische Chemie. **34**, 353.

[2] Es könnte auch die ungleiche Wassermenge, welche bei der Ermittlung der katalytischen Wirkung und Wärmetönung angewandt wurde, dieses verschiedene Verhalten herbeiführen.

säure auf diese Sulfate, dann müsste angenommen werden, dass es Salze gebe, in denen beide Energien frei geblieben sind. Wenn auch ein solcher Zustand des Körpers viel Widersprechendes in sich besitzt, so könnte jedoch die Möglichkeit eines solchen aus dem Begriffe, dass die Sättigung der Werthigkeiten zur Erschöpfung der Energie nicht ausreiche, abgeleitet werden. Ich will hier nur auf die von Engel[1] dargestellten Verbindungen vieler Chloride von stark saurem Charakter, wie $SbCl_3$, $SnCl_4$, $CuCl_2$, $AuCl_3$, $PtCl_4$... mit Salzsäure, hinweisen.

[1] Ann. Chim. Phys. 1889, 17, 338.

XXIV. SITZUNG VOM 21. NOVEMBER 1889.

Die k. k. Geographische Gesellschaft in Wien übermittelt eine Einladung zu ihrer ausserordentlichen Versammlung, welche zu Ehren der Afrikaforscher Graf S. Teleki und Linienschiffs-Lieutenant Ritter v. Höhnel am 27. November d. J.

Das ausländische c. M. Herr A. G. Nathorst in Stockholm übersendet eine Abhandlung: „Beiträge zur mesozoischen Flora Japans."

Der Vorsitzende Herr Hofrath Prof. J. Stefan überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Annales géologiques de la Péninsule Balkanique. Dirigées par J. M. Žujović. Tome I. Belgrad, 1889; 8°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. X. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.



XXV. SITZUNG VOM 5. DECEMBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX (November 1889) des X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Prof. Dr. G. v. Escherich übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Zur Theorie der zweiten Variation" (Fortsetzung).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Eine Studie über die Urkraft", von Herrn Julius Rustler, k. und k. Hauptmann des Ruhestandes in Görz.
2. „Zur Invariantentheorie der Liniengeometrie", von Herrn Emil Waelsch, Assistent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Franz Doms in Gablonz a. N. (Böhmen) vor, welches die Aufschrift führt: „Ausarbeitung über ein Kürzungsverfahren in der Multiplication, Division, im Quadraterheben und Quadratwurzelausziehen, Cubiren und Ausziehen der Cubikwurzel."

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über die Veränderung elektrischer Kraftwirkungen durch eine leitende Wand."

Das w. M. Herr Director E. Weiss spricht über den von Herrn Lewis Swift am 17. November d. J. in Rochester (N. Y.) entdeckten Kometen.

Herr Dr. K. Ant. Weithofer, Assistent am paläontologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über Jura und Kreide aus dem nordwestlichen Persien."

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitätssternwarte zu Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über die Vertheilung der Bahnelemente der Kometen".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Annales del Museo Nacional. Republica de Costa Rica. Tomo I. Anno de 1887. San José, 1888; 8°.

XXVI. SITZUNG VOM 12. DECEMBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft VII (Juli 1889) des Bandes 98, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Über den Einfluss des Öles auf die Erregung der Wellen durch Wind".

Das c. Mitglied Herr Prof. R. Maly in Prag übersendet zwei Abhandlungen aus dem medicinisch-chemischen Laboratorium in Bern:

1. „Über die Verbindung der flüchtigen Fettsäuren mit Phenolen", von Prof. M. v. Nencki, und
2. „Über die Zersetzung des Leims durch anaërobe Spaltpilze", von Leon Selitrenny.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über Wechselbeziehungen zwischen dem grossen und kleinen Kreislaufe".

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. T. H. Schoute an der Universität in Groningen: „Zum Normalenproblem der Kegelschnitte".

Über die Verbindungen der flüchtigen Fettsäuren mit Phenolen

von

M. Nencki.

In dem letzten mir zugekommenen Hefte des Journ. of the Chem. Soc. 1889, I, 546—549 finde ich die Mittheilung von W. H. Perkin sen., dass Phenol mit Propionylchlorid einen Tag stehen gelassen und hernach destillirt, ausser dem bei 212° siedenden Propionsäurephenylester auch das bei 148·5° schmelzende Propionylphenol $C_3H_5O . C_6H_4 . OH$ liefert. Aus Phenol und Butyrylchlorid erhielt Perkin auf gleiche Weise ausser dem bei 227—228° siedenden Buttersäurephenylester auch das bei 91° schmelzende Butyrylphenol. Es veranlasst mich dies zur folgenden kurzen Mittheilung.

Vor mehr als neun Jahren machte ich die Beobachtung, dass Eisessig mit Phenolen und Chlorzink bis zum Sieden erhitzt, Acetylphenole, d. h. Oxyacetoketone bildet, indem das Acetyl den Wasserstoff im Benzolkern substituirt. Durch weitere Wasserentziehung entstehen aus den gebildeten Oxyketonen Farbstoffe. Gemeinschaftlich mit W. Schmid, N. Sieber und F. Rasiński [1] habe ich eine ganze Reihe dieser Acetylphenole, so aus Resorcin, Orcin, Hydrochinon und Pyrogallol dargestellt. Vor Kurzem hat O. N. Witt [2] auch das Acetyl-α Naphtol erhalten. Wir zeigten ferner damals, dass Ameisensäure mit Phenolen und Chlorzink erhitzt, nicht Formylphenole, sondern Aurine liefert. Es treten hier drei Moleküle des Phenols mit einem Molekül der Ameisensäure in Reaction, wobei zunächst das

[1] Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. 23, S. 147, 537, 546. Bd. 25, S. 273.

[2] Berliner chem. Berichte. 1888. S. 321.

Leukoaurin und durch nachherige Oxydation zweier Wasserstoffe der Farbstoff entsteht. Ausser dem Aurin par excellence aus Phenol und Ameisensäure haben wir damals das Kresolaurin, das Orcinaurin und das Resaurin dargestellt und analysirt. Vor einigen Monaten habe ich diese Untersuchungen von Neuem aufgenommen und gefunden, dass ebenso wie die Essigsäure auch die Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure, mit Phenolen und Chlorzink erhitzt, die entsprechenden Oxyketone bilden. Es sind dies meistens schön krystallisirende, in Wasser wenig oder gar nicht, in Alkohol leicht lösliche Körper. Das Propionylphenol wird z. B. leicht erhalten, wenn zwei Gewichtstheile Chlorzink in einem Gewichtstheile Propionsäure in der Wärme gelöst und nach Zusatz von einem Gewichtstheil Phenol rasch erhitzt und 5—10 Minuten im Sieden erhalten werden. Eine genauere Untersuchung dieses Körpers hat Herr Goldzweig in meinem Laboratorium unternommen und gefunden, dass der Körper in 30 Theilen siedendem und in 2900 Theilen kaltem Wasser löslich ist. Mit Kali geschmolzen, liefert er neben Phenol nur noch Paraoxybenzoësäure. Das Propionyl befindet sich also in diesem Körper in der Parastellung, wie dies schon Perkin auf Grund seiner Versuche angenommen hat. Mit Brom gibt das Propionylphenol ein schön krystallisirendes Dibromproduct und mit Salpetersäure ein ebenfalls gut krystallisirendes Nitroderivat. Analysirt wurden ferner noch das Valerylphenol, das Propionylhydrochinon, das Propionylresorcin das Propionylpyrogallol und das Propionyl-α Naphtol. Auch aus flüchtigen Fettsäuren und aromatischen Kohlenwasserstoffen habe ich bei Anwendung geeigneter Condensationsmittel neue Producte erhalten, welche in meinem Laboratorium untersucht werden.

Die genauere Untersuchung der ganzen Reihe dieser Oxyketone und ihrer Derivate, die etwas mehr Zeit und Musse erfordert, möchte ich mir vorbehalten.

Über die Zersetzung des Leims durch anaërobe Spaltpilze

von

Leon Selitrenny.

Aus dem Laboratorium des Prof. Nencki in Bern.

Die in Nachfolgendem zu beschreibenden Untersuchungen sind die Fortsetzung derjenigen, welche Nencki kürzlich im XCVIII. Bande dieser Berichte „Über die Zersetzung des Eiweisses durch anaërobe Spaltpilze“ veröffentlichte und haben zum Gegenstande die durch die gleichen Mikroben und unter gleichen Bedingungen aus Leim gebildeten Producte. Bei der Gährung des Eiweisses wurden von Nencki aus der aromatischen Reihe nur die drei folgenden Säuren, nämlich die Phenyl-propionsäure, die Paraoxyphenylpropionsäure und die Skatolessigsäure erhalten. Auf Grund dessen nimmt Nencki an, dass in dem Eiweissmolekül drei aromatische Gruppen, und zwar die Phenylamidopropionsäure, das Tyrosin und die Skatolamidoessigsäure präformirt sind. Bei der anaërobiotischen Gährung des Eiweisses, wo die Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff ausgeschlossen ist, findet nur durch den nascirenden Wasserstoff die Umwandlung der drei im Eiweissmolekül enthaltenen Amidosäuren in Ammoniak und die respective stickstofffreie Säure statt. Je nach der Pilzart und Luftzutritt lässt sich aus diesen drei Amidosäuren die Entstehung der sämmtlichen aus Eiweiss erhaltenen aromatischen Substanzen auf die einfachste Weise erklären. Aus den früheren Arbeiten

ist bekannt, dass Leim, mit hydrolytischen Agentien behandelt, kein Tyrosin und ebenso bei der Gährung weder Phenol, noch Indol oder Skatol gibt. Dass trotzdem in dem Leimmolekül ein aromatischer Kern enthalten sein muss, hat neuerdings Maly[1] gezeigt, indem er bei der Oxydation reinster Gelatine mit Kaliumpermanganat in der Kälte und nachheriger Behandlung mit Baryt, Benzoësäure erhielt. Wie übrigens Maly bemerkt, ist der Fund nicht neu, denn schon A. Schlieper und G. Guckelberger haben Benzoësäure und Benzaldehyd aus Leim bei der Oxydation erhalten. Schultze[2] zersetzte circa 1 *kg* Leim (reinste Gelatine des Handels) durch Erhitzen mit Salzsäure unter Zinnchlorürzusatz. Es gelang ihm aber nicht, aus den Fractionen des erhaltenen Rohleucins, die mit Kaliumbichromat die relativ grösste Menge Benzoësäure lieferten, die gesuchte Phenylamidopropionsäure zu isoliren. Er betrachtet es als möglich, dass bei der Zersetzung des Leims etwas von dieser Säure entsteht. „Jedenfalls“, sagt Schultze, „ist die Menge derselben sehr gering und man müsste, um sie gewinnen zu können, ohne Zweifel eine grosse Quantität Rohmaterial in Arbeit nehmen.“

Die Thatsache, dass bei der anaërobiotischen Gährung die aus dem Eiweiss abgespaltene Phenylamidopropionsäure zu phenylpropionsaurem Ammoniak reducirt und nicht weiter verändert wird, berechtigte zu der Annahme, dass bei der Vergährung des Leims durch eine anaërobiotische Spaltpilzart in den Ätherextracten der vergährten Lösung die Phenylpropionsäure sich vorfinden wird. Von den von Nencki untersuchten Spaltpilzarten schien der *Bac. liquefaciens magnus* der geeignetste dazu zu sein, da er Nährgelatine rasch verflüssigte, auch wenn dieselbe kein Pepton enthielt und aus naheliegenden Gründen ich in meinen Versuchen gerade den Zusatz der letzteren Substanz vermeiden musste. Die Anordnung des Versuches war folgende:

800 *g* reinster Gelatine des Handels, Marke Gold extra, wurden in 16 *l* Wasser gelöst, in zwei grosse Kolben vertheilt und sterilisirt. Die sterilen Lösungen wurden mit Sporen des *Bac. liquefaciens magnus* inficirt, die Luft aus den Kolben durch

---

[1] Diese Berichte, Bd. XLVIII, Abth. II, Jänner 1889.

[2] Zeitschrift für physiol. Chemie, Bd. 9, S. 121; 1885.

Kohlensäure, wie in den Nencki'schen Versuchen, verdrängt und bei Bruttemperatur stehen gelassen. Schon am dritten Tage stellte sich Gährung ein, kenntlich durch Trübung und Gasentwicklung. Der Inhalt des ersten Kolbens wurde am 22. Tage, der des zweiten am 32ten, und zwar in folgender Weise verarbeitet.

Die trübe, nach Methylmercaptan riechende Lösung, welche an Mikroorganismen nur die beweglichen Bacillen und ihre Sporen enthielt, wurde in grosse Retorten gebracht, mit krystallisirter Oxalsäure (auf je 1 *l* der Lösung 15 *g* der Säure) versetzt und destillirt. Die anfangs entweichenden Gase passirten eine dreiprocentige Cyanquecksilberlösung, wodurch neben Schwefelwasserstoff das Methylmercaptan zurückgehalten wurde. Aus dem Quecksilberniederschlage erhielt ich im ersten Versuche 0·039 *g* des reinen Bleisalzes, das bei der Bleibestimmung 0·0399 *g* SO_4Pb oder 68·97% Blei ergab. Die Formel $(CH_3.S)_2Pb$ verlangt 68·7% Pb. In dem Destillate, das die flüchtigen Fettsäuren enthielt, war weder Indol, noch Skatol oder Phenol nachweisbar. Genau das gleiche Verhalten zeigte das Destillat der zweiten, am 32. Tage verarbeiteten Portion, nur war hier die Menge des erhaltenen Methylmercaptans noch geringer, indem offenbar sich dieses Gas bei längerem Stehen nach vollendeter Gährung verflüchtigt.

Nach Abdestilliren der flüchtigen Fettsäuren wurde der Retortenrückstand der beiden Portionen auf dem Wasserbade zum Syrup verdampft und hierauf mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb auch hier, wie beim Eiweiss, ein gelbliches, in Wasser untersinkendes Öl, nur in erheblich geringerer Menge. Einige Tropfen des Öls wurden in der Wärme in verdünnter Essigsäure gelöst und die klar filtrirte Lösung einerseits mit salpetrigsaurem Kali auf die Skatolessig- oder carbonsäure, anderseits die zweite Probe mit Millon'schem Reagens auf Oxysäuren geprüft. Die erste Probe fiel negativ aus. Ich erhielt nicht die geringste Fällung einer Nitrosoverbindung, dagegen gab die Millon'sche Lösung eine deutliche Rothfärbung. Es wurde daher das gesammte Öl mit etwas Wasser in einen Kolben gebracht und im Dampfstrome so lange destillirt, bis das Destillat nur schwach sauer reagirte. Die vereinten

Destillate wurden mit Soda neutralisirt, zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit 30% Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein röthlich gefärbtes, in Wasser untersinkendes Öl. Da das Öl nach zweitägigem Stehen unter Wasser nicht krystallisirte, so wurde es durch Zusatz von Alkohol gelöst und mit Zinkoxydhydrat gekocht. Aus der heiss filtrirten Lösung schieden sich sofort perlmutterglänzende Blättchen des Zinksalzes aus, das abfiltrirt, zwischen Fliesspapier getrocknet und noch einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sich als phenylpropionsaures Zink herausstellte. Das Salz war stickstofffrei und ergab bei den Elementaranalysen folgende Zahlen:

4·2702 *g* des lufttrockenen Salzes verloren im Exsiccator über SO_4H_2 bis zu constantem Gewichte getrocknet 0·4005 *g* an Gewicht = 9·37%. Die Formel $(C_9H_9O_2)_2Zn+2H_2O$ verlangt für Krystallwasser einen Gewichtsverlust von 9·02%.

0·2700 *g* des über SO_4H_2 getrockneten Salzes gaben 0·5868 *g* CO_2, 0·1245 *g* H_2O und hinterliessen im Schiffchen 0·0590 *g* ZnO, oder in Procenten: 59·27% C, 5·21% H und 21·5% ZnO.

0·3639 *g* der Substanz gaben 0·7924 *g* CO_2 = 59·38% C und 0·1697 *g* H_2O = 5·18% H.

0·3617 *g* des Salzes hinterliessen nach dem Glühen im Porzellantiegel 0·0799 *g* ZnO = 22·09% ZnO.

	Gefunden		Berechnet für phenylpropionsaures Zn = $(C_9H_9O_2)_2Zn$
	I	II	
C	59·27%	59·38%	59·50%
H	5·12	5·18	4·95
ZnO	21·85	22·09	22·31.

Der bei der Destillation im Dampfstrome nicht verflüchtigte, bräunlich gefärbte Antheil des Öles wurde in heissem Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat in Eiswasser stehen gelassen. Da auch nach zweitägigem Stehen keine Krystallisation erfolgte, so wurde auch diese Lösung mit Zinkoxydhydrat gekocht und

daraus ein Zinksalz gewonnen, das vollkommen das Aussehen des phenylpropionsauren Zinks hatte und nur etwas bräunlich gefärbt war. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde das Salz rein erhalten und mit Salzsäure zerlegt. Beim Abkühlen der Lösung in Eiswasser krystallisirte daraus die Phenylpropionsäure aus, welche zwischen Fliesspapier abgepresst und im Exsiccator getrocknet bei 47° schmolz. Da die Mutterlaugen dieses Salzes mit Millon'schem Reagens sich noch immer roth färbten, so wurden sie nach Entfernung des Zinkes auf möglichst kleines Volumen eingedampft. Beim Stehen in der Kälte schied sich hieraus ein Öltröpfchen, aber keine Krystalle aus. Der nicht verflüchtigte geringere Antheil des Öles war also ebenfalls Phenylpropionsäure, und die Rothfärbung mit Millon'schem Reagens, welche Spuren einer aromatischen Oxyverbindung andeutet, ist wohl darauf zurückzuführen, dass auch die reinsten Sorten der Handelsgelatine noch immer geringe Eiweissmengen enthalten. Das Gewicht der erhaltenen Phenylpropionsäure kann ich nicht genau angeben, doch betrug die Gesammtmenge des aus beiden Portionen erhaltenen Zinksalzes etwas über 6 *g*.

Der nach Abdestilliren der flüchtigen Fettsäuren und nach Extraction der Phenylpropionsäure mit Äther hinterbliebene Retortenrückstand wurde in Wasser gelöst und zur Entfernung der Oxalsäure mit Kalkcarbonat gekocht. Die davon abfiltrirte Lösung, zu Syrupsconsistenz eingedampft, habe ich in einer Flasche mit viel absolutem Alkohol versetzt, tüchtig durchgeschüttelt und zwei Wochen lang in der Kälte stehen gelassen. Es schieden sich während dieser Zeit eine Menge grosser Krystalle aus. Die obere klare Lösung wurde jetzt abgegossen, der Krystallbrei auf ein Filter gebracht, mittelst Saugpumpe abfiltrirt und mehrfach mit Alkohol nachgewaschen. Das Aussehen de Krystalle, ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol und süsser Geschmack sprachen dafür, dass Glykocoll vorlag. Die Krystalle wurden daher in Wasser gelöst und mit Kupfercarbonat gekocht. Aus dem heissen Filtrate schied sich die Kupferverbindung in blauen Nadeln ab, welche abfiltrirt und die Mutterlauge davon zur weiteren Krystallisation eingedampft wurde. Im Ganzen erhielt ich so 80·3 *g* lufttrockenes Kupferglykocollat, entsprechend

6·6% der angewandten Gelatine. Die Reinheit der erhaltenen Verbindung geht aus folgender Kupferbestimmung hervor:

0·4428 *g* des bei 110° getrockneten Kupfersalzes, im Porcellantiegel geglüht, hinterliessen 0·1648 *g* $CuO = 37·22\%$ CuO. Die Formel $(C_2H_4NO_2)_2Cu$ verlangt 37·44% CuO.

Das Filtrat von ausgeschiedenem Glykocoll wurde zunächst zur Entfernung des Alkohols destillirt und hierauf auf dem Wasserbade bis zum Syrup verdunstet. Ausser etwas Leucin in den charakteristischen Kugelformen erhielt ich aus dieser Lauge keine Krystalle mehr. Die syrupige Masse, hauptsächlich aus Leimpeptonen bestehend, wurde daher von neuem in Wasser gelöst und mit wässeriger Sublimatlösung so lange versetzt, als noch Niederschlag entstand. Der abfiltrirte und mit Wasser ausgewaschene Quecksilberniederschlag wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat von Quecksilbersulfid, auf dem Wasserbade verdunstet, hinterliess einen geringen, krystallinischen, stickstoffhaltigen Rückstand, der jedoch bei weiteren Versuchen, ihn zu reinigen, derart zusammenschmolz, dass seine Menge für Elementaranalysen nicht mehr ausreichte.

Ich wiederholte den Gährungsversuch noch einmal, und zwar unter gleichen Bedingungen und mit der gleichen Menge Gelatine. Nur wurde die Lösung statt mit dem *Bac. liquefaciens magnus*, mit den Sporen der Rauschbrandbacillen inficirt. Es ereignete sich hier der Unfall, dass gleich in den ersten Tagen des Versuches durch Auslöschen der Lampe unter dem Thermostaten Luft in die beiden Kolben eindrang und damit auch die Nährlösung mit fremden Organismen inficirt wurde. Die Zersetzung war hier lange nicht so energisch, wie im ersten Versuche, wenn man aus der geringen Trübung der Flüssigkeit und schwachen Gasentwicklung darauf schliessen darf. Der Inhalt der Kolben wurde nach vier, respective fünf Wochen untersucht und zunächst constatirt, dass die Flüssigkeit verschiedene Mikroben enthielt, da ausser den von einander schwer zu unterscheidenden beweglichen Stäbchen auch Mikrokoken vorhanden waren. Die Flüssigkeit wurde genau wie im vorigen Versuche verarbeitet; auch hier erhielt ich unter den flüchtigen Producten weder Phenol, noch Indol, noch Skatol. Das Destillat enthielt ausser Methyl-

mercaptan nur noch die flüchtigen Fettsäuren. Eine auffallende Verschiedenheit zeigte dagegen der Ätherextract, der die aromatischen Säuren enthalten sollte. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb auch hier ein röthliches, in Wasser untersinkendes Öl, das ebenso wie im ersten Versuche keine Skatolessigsäure enthielt und mit Millon'schem Reagens sich roth färbte; das aber, wie die Analyse zeigte, nicht allein Phenylpropionsäure, sondern auch, und zwar vorwiegend, Phenylessigsäure enthielt. Auch hier wurden die öligen Säuren im Dampfstrome destillirt, wobei, wie ich zum voraus bemerken will, aus dem nicht verflüchtigten Antheile keine Oxysäure isolirt werden konnte. Die im Dampfstrome mit übergegangene Säure wurde in das Zinksalz verwandelt und nach wiederholter Krystallisation dasselbe analysirt.

0·2048 *g* des über SO_4H_2 bis zu constantem Gewicht getrockneten Salzes gaben 0·4316 *g* CO_2, 0·0871 *g* H_2O und 0·0463 *g* ZnO.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_2)_2Zn$	Berechnet für $(C_8H_7O_2)_2Zn$
C......	57·47%	59·50%	57·31%
H......	4·72	4·95	4·18
ZnO ...	22·60	22·31	24·17.

Wie man sieht, zeigen die analytischen Zahlen, dass ein Gemisch von phenylpropionsaurem und phenylessigsaurem Zink vorlag. Um hierüber Gewissheit zu haben, respective die beiden Säuren zu trennen, wurde der Rest des Zinksalzes, wovon ich in diesem Versuche im Ganzen 4 *g* erhielt, in wenig Wasser suspendirt und mit Salzsäure bis zur völligen Zersetzung der Zinksalze in einem Probirröhrchen auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Abkühlen der ölig abgeschiedenen Säure erstarrte dieselbe krystallinisch und wurde zunächst zur Entfernung des anhaftenden Öles auf Fliesspapier gebracht. Die zurückgebliebenen Krystalle, aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet, schmolzen genau bei 75°, dem Schmelzpunkte reiner Phenylessigsäure.

Aus dem mit Äther extrahirten Rückstande erhielt ich auch in diesem Versuche Glykocoll, nur in etwas geringerer Menge.

Das Hauptumwandlungsproduct des Leims, hier, wie in dem ersten Versuche, war das zähe, syrupige, in Weingeist lösliche, in absolutem Alkohol unlösliche Leimpepton. Nencki und Sieber[1] erhielten bei der Oxydation verschiedener Eiweissstoffe mit starker Salpetersäure Paranitrobenzoësäure, welche offenbar ein Umwandlungsproduct der in den Eiweissstoffen präformirten Phenylamidopropionsäure ist. Um zu sehen, ob das Leimpepton noch Phenylamidopropionsäure enthalte, habe ich 400 cm^3 des syrupigen Peptons, dessen Gewicht 750 *g* betrug, in Portionen zu je 100 cm^3 mit dem vierfachen Gewichte rauchender Salpetersäure oxydirt. Nach vollendeter heftiger Einwirkung wurde die Flüssigkeit zur Entfernung der Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, sodann mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Äther extrahirt. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieben gelb gefärbte Krystallnadeln, die aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Die Menge der im Exsiccator getrockneten Krystalle betrug ungefähr 2 *g*. Ihr Schmelzpunkt lag bei 180°, was Bernsteinsäure vermuthen liess. Eine Probe der Substanz, mit Ammoniak neutralisirt, gab mit Eisenchlorid den charakteristischen Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd und die Elementaranalyse bestätigte die Vermuthung.

0·245 *g* der Substanz gaben 0·3635 *g* CO_2 oder 40·31% C und 0·1177 *g* H_2O = 5·31% H. Die Formel $C_4H_6O_4$ verlangt 40·67% C und 5·08% H.

Paranitrobenzoësäure habe ich also hier nicht erhalten, welcher Umstand dafür sprechen würde, dass bei der Gährung des Leims die im Moleküle vorhandene aromatische Gruppe vollkommen abgespalten wurde. Wie unzulässig dieser Schluss aber ist, das zeigt der zweite Oxydationsversuch, wobei ich nicht Salpetersäure, sondern Kaliumpermanganat angewendet habe. 200 *g* auf dem Wasserbade möglichst concentrirte Leimpeptone wurden in 6 *l* Wasser gelöst und mit 1200 *g* Kaliumpermanganat in der Wärme (auf dem Wasserbade) oxydirt. Nach vollkommener Entfärbung wurde die Lösung heiss filtrirt, der Braunsteinschleim mit mehreren Litern siedenden Wassers auf dem Filter aus

[1] Berl. chem. Ber. 1885, S. 394.

gewaschen, das Filtrat sammt Waschwasser auf möglichst kleines Volumen eingedampft und über Nacht stehen gelassen. Nach Abfiltriren der in der Zeit ausgeschiedenen Oxalsäure wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit viel Äther extrahirt. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieben Krystalle, deren Gewicht nach dem Trocknen im Exsiccator etwas über 1 *g* betrug. Die Krystalle wurden in Wasser gelöst, mit Kalkcarbonat gekocht und die davon abfiltrirte Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach einigen Stunden schieden sich Krystalle aus, welche abfiltrirt, abgepresst und hierauf in wenig heissem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt wurden. Beim Erkalten erstarrte die Probe krystallinisch und die abfiltrirten Krystalle erwiesen sich als reine, bei 121° schmelzende Benzoësäure.

Der nach dem Kochen des Ätherauszuges mit Kalkcarbonat in Wasser unlösliche Rückstand wurde mit Salzsäure zersetzt und mit Alkoholäther (2 Theile absoluter Alkohol und 1 Theil Äther) extrahirt. Nach Abdestilliren der Ätheralkohollösung hinterblieb ein geringer Rückstand, der aus Wasser umkrystallisirt und über SO_4H_2 getrocknet, im Capillarröhrchen bei 180° schmolz und in neutraler Lösung durch Eisenchlorid roth gefällt wurde, also Bernsteinsäure war.

Aus 800 *g* lufttrockener Gelatine erhielt ich gegen 6 *g* Phenylpropionsäure. Zieht man aber den Umstand in Betracht, dass schon beim Abdestilliren der flüchtigen Fettsäuren ein Theil der Phenylpropionsäure sich verflüchtigt und berücksichtigt die bei der Isolirung und Reinigung unvermeidlichen Verluste, so ist man wohl zu der Annahme berechtigt, dass aus dem Leim etwa 1% Phenylamidopropionsäure entstanden ist. Bei der Vergährung des Leims ist vielleicht die Hälfte desselben in krystalloide Producte, die andere in Pepton verwandelt worden. Man kann daher wohl annehmen, dass bei der völligen Spaltung des Leims in nur krystalloide Producte 2—3% Phenylamidopropionsäure erhalten werden können.

Dass diese Säure die Muttersubstanz der von früheren Autoren bei der Oxydation des Leims erhaltenen Benzoësäure ist, brauche ich nicht besonders hervorzuheben. Da ich weder Paraoxyphenylpropionsäure, noch Skatolessigsäure oder deren Derivate erhielt, so liegt in dem Mangel der beiden letzten

aromatischen Producte ein wesentlicher Unterschied zwischen den eigentlichen Eiweissstoffen und Leim. Ein weiterer Unterschied zwischen Eiweiss und Leim wird ferner durch die relativen Mengen der Amidosäuren der Fettreihe im Molekül bedingt. So erhielt Nencki[1] bei der Gährung des Leims über 12% Glykocoll, welche grosse Menge dieser Amidosäure nie aus den eigentlichen Eiweissstoffen erhalten wurde.

[1] Über die Zersetzung des Eiweisses und der Gelatine bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876, S. 11.

XXVII. SITZUNG VOM 19. DECEMBER 1889.

Herr Prof. Dr. Anton Fritsch in Prag übermittelt Band II, Heft 4 seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie herausgegebenen Werkes: „Fauna der Gaskohle und der Kalksteine der Permformation Böhmens", enthaltend die Ordnung Selachii *(Orthacanthus)*. (Mit 10 Tafeln.) Prag 1889; Folio.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet eine Abhandlung des Herrn Victor v. Dantscher: „Über die Ellipse vom kleinsten Umfange durch drei gegebene Punkte".

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer in Wien übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: „Über Phenylammelin und Phenylisocyanursäure", von A. Smolka und A. Friedreich.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Herzhälften".

Das w. M. Herr Hofrath Director Dr. Steindachner berichtet über eine von Prof. O. Simony auf den Roques del Zalmor bei Hierro (Canarische Inseln) entdeckte neue Eidechsenart von auffallender Grösse, *Lacerta Simonyi* Steind.

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über den in den Abendstunden des 12. December von Borelly in Marseille entdeckten teleskopischen Kometen.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XCVIII. BAND. ABTHEILUNG III.

JAHRGANG 1889. — HEFT I BIS X.

(Mit 17 Tafeln und 21 Textfiguren.)

WIEN, 1890.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. I. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie, des Menschen und der Thiere; sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

I. SITZUNG VOM 10. JÄNNER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI. und VII. (Juni-Juli 1888) der I. Abtheilung der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Govi in Neapel dankt für die geschenkweise Überlassung eines Exemplares des „Canon der Finsternisse", von Th. v. Oppolzer. (Denkschriften Bd. 52.)

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Über diejenigen Theiler einer ganzen Zahl, welche eine vorgeschriebene Grenze überschreiten."

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich in Wien übersendet eine Abhandlung von Dr. W. Wirtinger, d. Z. in Berlin: „Beitrag zur Theorie der homogenen linearen Differentialgleichungen mit algebraischen Relationen zwischen den Fundamentalintegralen."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Wirkung der Selbstinduction bei elektromagnetischen Stromunterbrechern," von Prof. Dr. V. Dvořák in Agram.
2. „Beiträge zur Aufhellung der Moll-Theorie," von Herrn Joachim Steiner, k. k. Hauptmann in Mährisch-Weisskirchen.

Ferner legt der Secretär zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Justinian Ritter v. Froschauer in Wien vor. Dieselben enthalten nach Angabe des Einsenders Untersuchungen, und zwar das erste über chemische Agen-

tien, welche die Disposition für Milzbrand beeinflussen; das zweite über das latente Leben und den Stoffwechsel.

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung: „Untersuchungen über den täglichen Gang des Barometers".

Das c. M. Herr Prof. M. Neumayr in Wien überreicht eine Arbeit: „Über die Herkunft der Unioniden."

Herr Dr. Carl Diener, Privat-Docent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Zum Gebirgsbau der Centralmasse des Wallis."

II. SITZUNG VOM 17. JÄNNER 1889.

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt übersendet eine Abhandlung des Herrn Dr. W. L. Gruber, emerit. Professor und Director des Instituts für praktische Anatomie in St. Petersburg, d. Z. in Wien: „Monographie über den Flexor digitorum brevis pedis und der damit in Beziehung stehenden Plantarmusculatur bei dem Menschen und bei den Säugethieren."

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freih. v. Ettingshausen übersendet die dritte Fortsetzung und den Schluss seiner in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Franz Krašan in Graz verfassten Abhandlung: „Beiträge zur Erforschung der atavistischen Formen an lebenden Pflanzen und ihrer Beziehungen zu den Arten ihrer Gattung."

Das c. M. Herr Prof. Richard Maly an der k. k. deutschen Universität in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über die bei der Oxydation von Leim mit Kaliumpermanganat entstehenden Körper und über die Stellung von Leim zum Eiweiss."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Steiner'schen Mittelpunktscurven". (II. Mittheilung), von Dr. Carl Bobek, Docent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
2. „Zur Theorie der Doppelintegrale expliciter irrationaler Functionen";

3. „Zur Lehre der Fuchs'schen Functionen erster Familie";
4. „Über die Gestalt zweizügiger Curven dritter Ordnung";
5. „Bemerkungen zur Bestimmung des Potentials endlicher Massen".

Die letztgenannten vier Mittheilungen von Dr. Otto Biermann, Docent an der k. k. deutschen Universität in Prag.

Ferner überreicht der Secretär eine Abhandlung des Herrn Carl Pettersen in Tromsö, betitelt: „In anstehenden Fels eingeschnittene Strandlinien".

Herr Dr. Hans Molisch, Docent an der k. k. Wiener Universität und Assistent am pflanzenphysiologischen Institute, überreicht eine vorläufige Mittheilung: „Über die Ursachen der Wachsthumsrichtungen bei Pollenschläuchen".

III. SITZUNG VOM 24. JÄNNER 1889.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine in Gemeinschaft mit Prof. Dr. P. Salcher in Fiume ausgeführte Arbeit: „Über die in Pola und Meppen angestellten ballistisch-photographischen Versuche."

Das c. M. Herr Prof. Rich. Maly in Prag übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Zur Kenntniss der sogenannten Senfölessigsäure und der Rhodaninsäure", von Rudolph Andreasch, Lehrer an der k. k. Staatsoberrealschule in Währing (Wien).

2. „Über eine neue Synthese der Rhodaninsäure", von Julian Freydl, Assistenten an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich übersendet eine Abhandlung des Lehramtscandidaten Emil Kohl in Wien: „Über die Lemniscatentheilung."

Herr Prof. P. C. Puschl, Capitularpriester in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung: „Über die specifische Wärme und die inneren Kräfte der Flüssigkeiten."

Herr Ludwig Grossmann in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches die Aufschrift führt: „Allgemeine Integration der linearen Differentialgleichungen höherer Ordnung."

Das w. M. Herr Hofrath J. Schmarda überreicht eine Abhandlung von Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, betitelt: Beiträge zur Systematik der Phytopten."

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Regierungsrathes Prof. Dr. F. Mertens in Graz, unter dem Titel: Beweis der Darstellbarkeit irgend eines ganzen invarianten Gebildes einer binären Form als ganze Function einer geschlossenen Anzahl solcher Gebilde."

Ferner überreicht Herr Prof. Weyr eine Abhandlung von Dr. Friedrich Dingeldey in Darmstadt: „Über einen neuen topologischen Process und die Entstehungsbedingungen einfacher Verbindungen und Knoten in gewissen geschlossenen Flächen."

Das w. M. Herr Prof. A. Lieben überreicht drei im chemischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Untersuchungen unter dem gemeinschaftlichen Titel: „Zur Constitution der Chinaalkaloide".

1. „Über das Chinin", von Prof. Dr. Zd. H. Skraup.

2. „Über das Cinchonidin", von phil. cand. Hans Schniderschitsch.

3. „Über das Chinidin", von Dr. Julius Würstl.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine von Herrn Dr. F. Anton, Adjunct des astronomisch-meteorologischen Observatoriums in Triest, ausgeführte Breitenbestimmung jenes Institutes.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Herrn Prof. Dr. Karl Exner: „Über eine Consequenz des Fresnel-Huyghens'schen Principes."

Herr Dr. B. Igel, Docent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über die associirten Formen und deren Anwendung in der Theorie der Gleichungen."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

K. k. Ackerbau-Ministerium, Die Forste der in Verwaltung des k. k. Ackerbau-Ministeriums stehenden Staats- und Fondsgüter. Im Auftrage des Ministers dargestellt vom k. k. Forstrathe Carl Schneider. II. Theil. Wien, 1889; 4°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. II. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie, des Menschen und der Thiere; sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

IV. SITZUNG VOM 7. FEBRUAR 1889.

Die Gesammtsitzung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften vom 31. Jänner l. J. wurde von Seiner Excellenz dem Präsidenten Ritter v. Arneth mit einer Ansprache eröffnet, in welcher derselbe mit schmerzbewegten Worten des unermesslichen Verlustes gedachte, den das Kaiserhaus, die Monarchie und die Wissenschaft durch den so urplötzlichen erschütternden Tod Seiner k. und k. Hoheit des

Durchlauchtigsten Kronprinzen Rudolph

erlitten. An eine kurze Schilderung seiner wahrhaft seltenen geistigen Begabung, seines regen Sinnes und feinen Verständnisses für eine glückliche Lösung der schwierigen Fragen der Zeit, seiner bezaubernden persönlichen Liebenswürdigkeit, seiner Begeisterung für die Interessen der Wissenschaft und seiner lebhaften Sympathien für die Träger derselben knüpft der Präsident den Antrag, als Zeichen der schmerzlichsten Trauer der Akademie um ihr dem Alter nach jüngstes, der Stellung nach aber hervorragendstes Ehrenmitglied, die Sitzung, ohne weiter auf die zu verhandelnden Geschäftsgegenstände einzugehen, zu schliessen.

Die Versammlung, welche stehend die Ansprache des Präsidenten entgegennahm, trennte sich in tiefer Bewegung.

Der Secretär legt die erschienenen Sitzungsberichte Bd. 97, Abtheilung III, Heft VII—X (Juli-December 1888), ferner Bd. 9, Heft X, (December 1888) der Monatshefte für Chemie vor.

Ferner legt der Secretär eine eingesendete Abhandlung des Ingenieurs F. Rogel, Assistent an der k. k. Staatsgewerbeschule in Graz: „Zur Theorie der Gamma-Function“ vor.

Herr Dr. Isidor Altschul, k. rumän. Bezirksarzt in Turn Severin, übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches die Aufschrift führt: „Über das Verhältniss des Luftdruckes zur Elektricität“.

Der Secretär theilt aus einem ihm zugekommenen Schreiben des Geologen Dr. Ludolf Griesbach den wesentlichen Inhalt betreffs einer von demselben im Sommer v. J. in den Gebirgen zwischen Kabul und Ghazni unternommenen Forschungsreise mit.

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Das Netzhautbild des Insectenauges“.

Herr Dr. Eduard Freiherr v. Haerdtl, Privatdocent für Astronomie an der k. k. Universität zu Innsbruck, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Bahn des periodischen Kometen Winnecke in den Jahren 1858—1886“ (II. Theil).

Herr Dr. Oskar Simony, Professor an der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien, erstattet einen orientirenden Vorbericht über seine 1888 auf eigene Kosten unternommene Reise nach Tenerife behufs photographischer Aufnahmen des ultravioletten Endes des Sonnenspektrums vom Gipfel des Pik de Teyde (3711 *m*) sowie von der im Ostgehänge des Rambletakegels 3260 *m* hoch gelegenen Station Alta vista.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

A Manual of the Geology of India. Part IV. Mineralogy, by F. R. Mallet. Published by Order of the Government of India. Calcutta, 1887; 8°.

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. Report on the scientific results. Vol. XXVIII. Zoology. Published by Order of Her Majesty's Government, London, 1888; 4°.

Wüllerstorf-Urbair, B. Freih. v., Vermischte Schriften des k. k. Viceadmirals Bernhard Freiherrn von Wüllerstorf-Urbair. (Als Manuscript gedruckt.) Herausgegeben von seiner Witwe Ihrer Exc. Frau Leonie Wüllerstorf-Rothkirch. Graz, 1889; 8°.

Das Netzhautbild des Insectenauges

von

Prof. **Sigmund Exner,**

c. M. k. Akad.

Assistenten am physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Tafeln und 7 Textfiguren.)

Im Folgenden glaube ich die Controverse, ob die mit Facettenaugen begabten Thiere durch ein aufrechtes oder durch viele verkehrte Netzhautbilder sehen, zu Gunsten der ersten Alternative, also zu Gunsten der Theorie von J. Müller, entscheiden zu können, indem es mir gelungen ist, bei einem Insecte dieses aufrechte Bild zu demonstriren. Die Art, wie das Bild zu Stande kommt, weicht von der in der Müller'schen Theorie enthaltenen Auffassung beträchtlich ab, und erforderte ein eingehendes Studium, das eine eigenthümliche Form dioptrischer Bilderzeugung aufdeckte, welche, in diesem Insectenauge verwirklicht, sich künstlich nachahmen lässt, und der Berechnung zugänglich ist. Es soll dann weiter die Frage ventilirt werden, ob die für das eine Insect gefundenen Verhältnisse bei allen Facettenaugen vorausgesetzt werden dürfen, oder ob die Müller'sche Theorie in der ursprünglichen Form für einen Theil derselben bestehen bleibt.

Auch einiges physikalisches Interesse dürfte der von mir untersuchte dioptrische Apparat des Auges unseres Leuchtkäferchens beanspruchen. Er stellt nämlich — so wie er dem lebenden Thiere entnommen ist — eine Vorrichtung dar, welche ein reelles aufrechtes Bild entwirft, dessen Entfernung von den brechenden Medien zunimmt, wenn sich der abzubildende Gegenstand von derselben entfernt, deren beide Brenn-

punkte auf derselben Seite der brechenden Medien liegen, und die bei Durchtritt der Strahlen in entgegengesetzter Richtung ein virtuelles verkehrtes Bild entwirft, das zu den brechenden Medien dieselbe Lage hat, wie das erstgenannte aufrechte Bild. Das Auge hat keine Augenaxe im gewöhnlichen Sinne des Wortes, und das Netzhautbild liegt in einer der Wölbung des Auges parallelen Kugeloberfläche.

1. Historische Vorbemerkungen.

J. Müller hatte im Jahre 1826 eine Theorie über die Functionsweise des Auges der Insecten aufgestellt,[1] nach welcher diese Thiere ein aufrechtes Netzhautbild haben sollen, das im Gegensatze zu dem Netzhautbilde des Wirbelthierauges, nicht so sehr durch Sammlung der von je einem Punkte des Objectes ausgehenden Strahlen, als vielmehr durch Trennung der von verschiedenen Punkten des Objectes ausgehenden, zu Stande kommt.

In der That hatte J. Müller erkannt, dass die sogenannten zusammengesetzten Augen aus einer grossen Anzahl von Elementen bestehen, deren jedes, wir wollen es ein Facettenglied nennen, eine schwarz pigmentirte Röhre darstellt. Diese Röhren sind in radiärer Stellung auf einer mehr oder weniger vollkommenen Halbkugel aufgesetzt. Was immer die Röhre sonst noch enthalten mag, wenn ihr Inhalt nur durchsichtig ist, so muss an der Oberfläche der Halbkugel ein, wenn auch unvollkommenes aufrechtes Bild eines äusseren Gegenstandes entworfen werden, denn es leuchtet ein, dass auf den Grund jeder Röhre nur Lichtstrahlen gelangen können, welche näherungsweise in der Richtung jenes Kugelradius einfallen, um welchen diese Röhre eben aufsitzt. Strahlen, welche mit grösserer Neigung gegen den Radius, d. i. gegen die Axe der Röhre in dieselbe eindringen, treffen, ehe sie ihren Boden erreicht haben, die Wand derselben und werden von dem Pigmente, das hier liegt, absorbirt. Befindet sich aber auf dem Boden jeder Röhre ein nervöses Endorgan, d. h. ist die Kugeloberfläche von einer lichtempfindlichen Nervenausbreitung gebildet, so fungirt diese gegen das

[1] Zur vergleichenden Physiologie des Gesichtssinnes. Leipzig 1826.

eindringende Licht convexe Netzhaut, wie die concave des Wirbelthierauges.

Dies in ihren wesentlichsten Zügen die Müller'sche Theorie vom musivischen Sehen und dem aufrechten Netzhautbilde.

Grüel und Gottsche[1] haben den Anstoss dazu gegeben, dass diese Theorie wieder fallen gelassen wurde, ja fast in Vergessenheit gerieth. Letzterer hatte die leicht zu bestätigende Beobachtung gemacht, dass man bei einem Fliegenauge unter passenden Umständen entsprechend jeder Facette der Hornhaut unter dem Mikroskope ein verkehrtes Bildchen eines äusseren Gegenstandes zu sehen bekommt, welches Bildchen übrigens schon Leeuvenhök und Anderen bekannt war. Eine Bemerkung, welche J. Müller zu der Mittheilung Gottsche's hiezufügte, mochte in den Lesern den Eindruck erweckt haben, dass der Schöpfer der Theorie des aufrechten Bildes angesichts der sichtbaren verkehrten Bildchen seine Theorie nicht mehr aufrecht erhalte; es folgte eine Anzahl vergleichend anatomischer und physiologischer Untersuchungen über das zusammengesetzte Auge, welche jenem verkehrten Bildchen Rechnung tragend, die Müller'sche Theorie bei Seite liegen liessen. Es muss das um so auffallender erscheinen, als die Forscher, welche sich mit dem Gegenstande beschäftigten, fast ausschliesslich Mikroskopiker waren, denen die Thatsache, dass jeder Fetttropfen, jede Luftblase u. w. ein mikroskopisches Bildchen entwirft, geläufig sein musste; es wäre also zu erwarten gewesen, dass dem Nachweise eines solchen in jeder Facette kein so grosses Gewicht der einleuchtenden Müller'schen Theorie gegenüber zugewiesen werde, um so mehr, wenn man erwägt, unter welch bedenklichen Umständen Gottsche sein Bildchen demonstrirte.[2]

So kam es, dass im Jahre 1868 Max Schultze in seinen „Untersuchungen über das zusammengesetzte Auge der Krebse

---

[1] Müller's Archiv. 1852.

[2] Ich bin auf diese Verhältnisse in meiner ersten Abhandlung über das Facettenauge näher eingegangen, und verweise hier auf jene. (Über das Sehen von Bewegungen und die Theorie des zusammengesetzten Auges. Wiener akad. Sitzungsber. LXXII, Abth. III, Juli 1875.)

und Insecten" [1] mit Bezug auf die Versuche von Gottsche und Zenker sagen konnte „die physikalisch nicht haltbare Theorie von dem musivischen aufrechten Bilde im Auge der Insecten ist denn auch durch das Experiment widerlegt", und dass er sich nun der undankbaren Aufgabe unterzog, zu dem vorausgesetzten verkehrten Netzhautbilde jedes Facettengliedes die zugehörige Retina aufzufinden.

Erst 19 Jahre nach der Publication Gottsche's trat eine Wendung in der Angelegenheit ein, indem Fr. Boll, der Schüler Max Schultze's, angeregt durch die Beobachtung, dass auch die Stäbchen der Tritonenretina verkehrte Bildchen entwerfen, die functionelle Bedeutung der Facettenbildchen in Frage stellte, und zur Müller'schen Theorie zurückzukehren mahnte. [2]

Später haben, in verschiedener Richtung arbeitend und unabhängig von einander, zuerst Grenacher, [3] dann ich eine Lanze für die Müller'sche Theorie vom aufrechten Bilde gebrochen. Grenacher war auf Grund seiner ausgedehnten und erfolgreichen Untersuchungen über die einfachen und zusammengesetzten Augen einer grossen Anzahl niederer Thiere, und insbesondere durch seine grundlegenden Erfahrungen über den nervösen, der Netzhaut entsprechenden Antheil derselben zu der Überzeugung gelangt, dass die Theorie von dem Einzelbildchen unhaltbar sei, dass selbst wenn solche Bildchen da wären, die Netzhaut fehlen würde, welche zur physiologischen Verwerthung derselben nöthig wäre, und dass die anatomischen Verhältnisse durchaus für die Müller'sche Theorie sprächen. Ich habe in gewissem Sinne den entgegengesetzten Weg eingeschlagen. Indem ich von dem Gedanken ausging, dass die wesentlichen optischen Vorgänge in ähnlich gebauten Augen auch wesentlich ähnlich sein werden, untersuchte ich eingehend das Auge nur

---

[1] Bonn 1868.

[2] Du Bois-Reymond's u. Reichert's Arch. f. Anat. u. Phys. 1871.

[3] Seine erste, mir leider unbekannt gebliebene „Kurze Notiz", wie Grenacher sie nennt, erschien in den Göttinger Nachrichten 1874. Dann kam im Jahre 1875 meine oben citirte Abhandlung, auf welche eine ausführlichere Mittheilung Grenacher's in dem Klin. Monatsbl. f. Augenheilkunde 1877, und sein grosses Werk: Untersuchungen über das Sehorgan der Arthropoden, Göttingen 1879, erschien.

eines Thieres (des *Hydrophilus piceus*) und konnte zeigen, dass bei diesem das Gottsche'sche Bildchen zwar sehr schön zu sehen ist, wenn man so verfährt, wie Gottsche es gethan, dass dieses Bildchen im Leben aber nicht zu Stande kommen kann, dass überhaupt unmöglich ein Bildchen da liegen kann, wo es nach jener Theorie liegen müsste, um percipirt zu werden. Hingegen glaube ich gezeigt zu haben, dass der doch ziemlich complicirte dioptrische Apparat des Facettengliedes seine Bedeutung darin hat, dass er die näherungsweise in der Richtung der Axe derselben einfallenden Lichtstrahlen, theils durch Brechung, theils durch Reflexion bis an die Spitze des Krystallkegels leitet, wo sie dann in viel intensiverer Weise das Nervenelement zu reizen vermögen, als wenn dieser dioptrisch-katoptrische Apparat fehlte. Es wird durch denselben die Helligkeit des aufrechten Netzhautbildes erhöht, wie dieses schon J. Müller freilich in anderer Weise vermuthet hat, wie aus folgendem physikalisch etwas unklarem Passus hervorgeht: „Die Convexität der einzelnen Facette der Cornea wird das in der Richtung der Axe einfallende Licht als brechendes Medium der Axe zulenken, und in der Tiefe des Auges zu grösserer Einigung bringen. So mag es kommen, dass das den ganzen Kegel durchleuchtende Licht an der Spitze desselben, wo es die Sehfaser afficirt, punktförmig vereinigt wird, wodurch die Bestimmtheit des Bildes sehr gehoben werden muss. Die von der äusseren convexen Fläche der Cornea bedingte Brechung ist aber nicht so gross, dass es zur Entstehung besonderer kleiner Bilder von jeder Facette aus kommen könnte.“ [1]

Die Concentration der Strahlen an der Spitze des Krystallkegels konnte ich durch Versuche am Auge von *Lampyris splendidula* mit voller Bestimmtheit nachweisen, nur kommt sie nicht, wie J. Müller meint, allein durch Brechung an der Corneafläche — in diesem Falle müsste wenigstens ein undeutliches verkehrtes Bildchen entstehen — sondern, wie ich damals meinte, durch totale Reflexion an der Mantelfläche des Krystallkegels zu Stande. Auf diese Weise würde das Licht, wie man das mit jedem ausgezogenen Glasstabe nachmachen kann, ist es einmal im Kegel

[1] Zur vergl. Physiol. d. Gesichtssinnes, S. 367.

gefangen, bis an seine Spitze fortgeleitet. Ich habe jetzt, wie ich alsbald darlegen werde, für das Auge des Leuchtkäferchens einen optischen Vorgang gefunden, der im Effect bezüglich der Concentration der Strahlen an der Spitze des Krystallkegels dasselbe leistet, wie die totale Reflexion, aber doch auf einer Brechung beruht. Inwieferne man diesen Vorgang auch bei den übrigen zusammengesetzten Augen erwarten darf, kann erst später besprochen werden. Dass ich das Auge des Leuchtkäferchens zu diesen Versuchen benutzte, hatte darin seinen Grund, dass bei diesem Thiere, es soll das auch bei einigen verwandten Käfern der Fall sein, die Krystallkegel mit der Cornea verwachsen sind, man also in die glückliche Lage versetzt ist, Pigment und die übrigen Weichtheile des Auges abpinseln und den ganzen dioptrischen Apparat bei normaler Lagerung der Krystallkegel zu den Corneafacetten untersuchen zu können.

Auch hatte ich darauf hingewiesen, dass die Resultate meiner dioptrischen Untersuchung des Insectenauges geeignet sind, den Schlüssel zu der Erklärung der Erfahrungsthatsache zu geben, dass diese Thiere ihre Feinde und Freunde vielmehr durch deren Bewegungen als durch deren Gestalt erkennen. Aus hier nicht weiter zu erläuternden Gründen sind die zusammengesetzten Augen geeigneter zur Wahrnehmung der Bewegungen, ungeeigneter zur Wahrnehmung von Formen, die Wirbelthieraugen umgekehrt.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass Oskar Schmidt[1] bei gewissen Thieren Krystallkegel gefunden, welche nicht symmetrisch um eine Axe geformt waren, sondern die mannigfache Unregelmässigkeiten, vor Allem Biegungen nach Art eines Horns zeigten. Er kommt dadurch merkwürdigerweise zu dem Ausspruch, dass nicht nur die Theorie von den verkehrten Bildchen unhaltbar ist — worin ihm, falls seine Beobachtungen richtig sind, jedermann beistimmen wird, — sondern dass damit auch die Theorie vom musivischen Sehen unvereinbar ist. Es hat schon Grenacher gezeigt, dass er in letzterer Beziehung im Irrthume ist, so dass ich mich auf die folgende Bemerkung be-

---

[1] Die Form der Krystallkegel im Arthropodenauge. Zeitschr. f. wiss. Zoologie. XXX. Suppl.

schränken kann. O. Schmidt hat selbst in der Art der von ihm gefundenen Krystallkegel gebogene Glasstäbe und Glaskegel angefertigt, und sich davon überzeugt, wie in solchen das Licht fortgeleitet wird.[1] Er glaubt auch, dass eine derartige Fortleitung bei den von ihm besprochenen Augen stattfindet. Er scheint aber nicht darauf aufmerksam geworden zu sein, dass auch unter diesen Umständen ein musivisches Sehen möglich ist. Wenn die Licht aufnehmenden Antheile der Krystallkegel in radiärer Anordnung ein Mosaïk bilden, und die Spitzen der Kegel ein Mosaïk, in welchem dieselbe Anordnung herrscht, so muss unter den entsprechenden Bedingungen nach dem Müller'schen Principe ein Bild entstehen, es mögen die Kegeln zwischen ihrer Basis und ihrer Spitze gebogen sein oder nicht, sie mögen alle in der gleichen Weise, oder es mag jeder in besonderer Weise verbogen sein.

Im Grossen und Ganzen scheint es, dass Max Schultze der letzte gewesen ist, der mit einem überlegenen Lächeln auf die Müller'sche Theorie herabblicken konnte, dass seither die Stimmung immer mehr zu Gunsten derselben umgeschlagen hat; ich erwähne hier nur noch die Untersuchung von Notthaft,[2] der auf den Boden der Müller'schen Theorie stehend, versuchte, die mögliche Sehschärfe nach dem Bau der Augen bei verschiedenen Arthropoden zu bestimmen, ferner die auf schönen biologischen Beobachtungen fussenden Arbeiten Forel's,[3] der gleichfalls der Müller'schen Theorie zustimmt, sowie Plateau's,[4] und

---

[1] Ich zeige seit meinen ersten Untersuchungen über das zusammengesetzte Auge eine Anzahl solcher theilweise complicirt verbogener Glasstäbe und Kegeln in meiner Vorlesung, um die Art, wie das Licht darinnen fortgeleitet wird, zu demonstriren. In neuester Zeit ist dieser übrigens sehr alte Versuch praktisch verwerthet worden. Da, wo es sich darum handelt das Licht „um eine Ecke" zu leiten, und wo man mit Spiegel und Linse nicht zu kann, mag dieses mit Erfolg geschehen. Zur Beleuchtung mikroskopischer Objecte (es wurde eine derartige Lampe in Handel gebracht) wird wohl immer Linse und Spiegel vorzuziehen sein.

[2] Über die Gesichtswahrnehmungen vermittelst des Facettenauges, Frankfurt 1880.

[3] Sensations des Insectes. Recueil zoolog. Suisse Bd. IV, 1886 u. 1887.

[4] Rech. exp. sur la vision chez les arthropodes. Akad. des sciences zu Brüssel 1887 u. 1888.

der Auseinandersetzungen Sharp's.[1] Neueste mikroskopische Funde von Patten[2] sind freilich der Müller'schen Theorie nicht günstig, bedürfen aber wohl noch sehr der Bestätigung.

Zur Ergänzung dieser historischen Notizen, die auf Vollständigkeit nur betreffs jener Fragen Anspruch machen, die uns im Nachfolgenden beschäftigen sollen, muss ich noch hervorheben, dass ich auf der letzten (61.) Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Köln 1888 das aufrechte Netzhautbild im Grunde des Insectenauges demonstrirt habe, und mich da überzeugen konnte, dass es doch etwas ganz Anderes sei, Argumente für die Existenz eines solchen Netzhautbildes, etwas Anderes, dieses Netzhautbild selbst, vorzuführen.

2. Beobachtungen am frischen *Lampyris*-Auge.

Wie ich aus Grenacher's Untersuchungen entnehme, theilt die schon erwähnte eigenthümliche Verwachsung des Krystallkegels mit der Cornea, unser Leuchtkäferchen *(Lampyris splendidula)* noch mit anderen heimischen Käfern, nämlich mit Telephorus-Arten. Leider habe ich die Zeit versäumt, wo diese frisch zu haben waren, so dass ich meine Untersuchungen blos auf *Lampyris* beschränke. Auch der amerikanische Käfer *Elater noctilucus* hat dieselbe Eigenthümlichkeit, es war mir aber nur möglich, getrocknete Exemplare zu bekommen, deren Augen zwar in der That jene Verwachsung zeigten, aber nicht mehr zu optischen Versuchen geeignet waren. So war ich auf unser Leuchtkäferchen angewiesen, benützte auch von diesem nur das Männchen, da das ungeflügelte Weibchen gar zu rudimentäre Augen hat.

Ich kappe mit einer gut schneidenden Staarnadel den grössten Theil des Auges, welches nahezu eine Halbkugel darstellt, ab, bringe ihn in ein Schälchen und pinsele die concave Seite so gut als möglich ab, indem ich das Auge mit einer Nadel oder einer feinen Pincette festhalte. Es geht das Pigment leicht weg; an Spirituspräparaten hat man dabei schon mit einigen Schwierigkeiten zu kämpfen. Nun bringe ich auf ein Deckgläs-

[1] Adress, read before the Entomological Society of London 16. Jän. 1889.

[2] Journ. of Morphologie I. Nr. 1. Sept. 1887.

chen oder auf eine dünne Glimmerlamelle einen Tropfen sehr verdünnten Glycerins, dessen Brechungsindex

$$n = 1{\cdot}346$$

ist. Das ist nämlich der Brechungsindex des Käferblutes, den ich bei *Hydrophilus piceus* bestimmte. Bei diesem Thiere ist es, wenn man ihm den Kopf abschneidet, leicht, so viel Blut zu gewinnen, um den Brechungsindex desselben mit Hilfe des Abbe'schen Refractometers zu ermitteln. Ich wähle diese Flüssigkeit, um Verhältnisse herzustellen, welche dem normalen Zustande, in dem die Krystallkegel mit Gewebsflüssigkeit benetzt sind, so nahe als möglich zu kommen. Aus demselben Grunde bringe ich nun in diesen Tropfen das abgekappte Auge in eine Lage, dass es mit der Cocavität dem Tropfen aufliegt, die Convexität aber unbenetzt an Luft stösst. Es geht dies leicht, weil die frische Corneafläche eine Schwerbenetzbarkeit aufweist, fast als wäre sie eingefettet, sich also das Auge fast von selbst in die gewünschte Lage begibt. Ich ziehe Glimmer den gewöhnlichen Deckgläschen vor, weil sich der Tropfen auf diesem besser ausbreitet.

Nun lege ich den Glimmer oder das Deckgläschen in der gewöhnlichen Weise mit dem Präparate nach unten auf einen Objectträger, der eine Öffnung von circa 1 *cm* Durchmesser hat, natürlich so, dass das Auge in die Öffnung fällt und bringe das Ganze unter das Mikroskop. Es ist also jetzt, wie beim normalen Sehen der Thiere, die vordere Hornhautfläche mit Luft, die Krystallkegel mit einer Flüssigkeit von $n = 1{\cdot}346$ in Berührung. Am bequemsten bei schwacher Vergrösserung von 60—100 sieht man nun bei hoher Einstellung ein aufrechtes Luftbild (abgesehen von der Umkehrung durch das Mikroskop und der Wirkung des Mikroskopspiegels) der äusseren Gegenstände. Um sich vor Täuschungen durch die Wirkung des Hohlspiegels oder anderer Reflexionen und Brechungen zu schützen, kann man den Planspiegel anwenden, das abzubildende Object, z. B. eine Staarnadel zwischen Spiegel und Präparat bringen, kann den Spiegel durch Papier ersetzen, das Mikroskop umlegen und, unter Beseitigung des Spiegels, gegen das Fenster richten und ein Object vor dem Präparat auf- und abbewegen; man kann unter diesen Umständen das Bild auch mit dem einfachen

Mikroskop oder der Brücke'schen Lupe als aufrechtes erkennen, ja ich zweifle nicht, dass es ein sehr kurzsichtiges Auge auch ohne optische Hilfsmittel sehen wird. Ich führe das an, weil wohl jedermann, wenn er das Bild das erste Mal sieht, so wie es auch mir geschehen ist, denkt, es möge doch noch irgendwie durch doppelte Reflexion von den Mikroskoplinsen her u. dergl. ein dem Präparate selbst fremdes Bild dahin gelangen. Das Weitere wird übrigens diese Bedenken vollständig beseitigen.

Ich benützte zum Theile auch hohl geschliffene Objectträger, gab dieses aber später auf, erstens weil deren Schliff als Concavlinse wirkend, eine Brechung einführte, die ich bei der genaueren Untersuchung der optischen Eigenschaften zu vermeiden hatte, aus welchem Grunde ich auch mit dem Planspiegel oder ohne Spiegel untersuchte, zweitens weil durch das verdampfende Wasser eine Bethauung der concaven Fläche des Objectträgers eintrat, welche das Bild bald trübte, oder ganz zum Verschwinden brachte.

Andererseits hat auch die Beobachtung in der freien Luft, wie ich sie eben beschrieb, den Nachtheil, dass sich der Brechungsindex der Flüssigkeit ändert, was bei den genaueren Prüfungen des optischen Verhaltens auch nicht zulässig ist. Man muss sich dann eben dadurch vor Irrthümern schützen, dass man häufig den Tropfen erneut. Es ist mir auffallend, dass ich in der kurzen Zeit, in der ich Gelegenheit hatte, frische Augen zu untersuchen, den Eindruck gewann, dass von dem richtigen Brechungsindex der Flüssigkeit die Deutlichkeit, ja die Wahrnehmbarkeit des Bildchens in hohem Grade abhängt, dass ich aber später, da ich mich auf die Untersuchung von Spirituspräparaten beschränken musste, die Erfahrung machte, dass man selbst mit Wasser oder einer stärkeren Glycerinlösung als die oben angegebene, ganz erträgliche Bilder bekommt. Da ich in den wenigen Wochen, in denen die Thiere frisch zu haben waren, Nothwendigeres zu thun hatte und ich mit der Wirkung meiner Glycerinmischung zufrieden sein konnte, so habe ich die Sache nicht genauer untersucht, und kann jetzt nicht mit Bestimmtheit sagen, ob mir die Nothwendigkeit des bestimmten Brechungsindexes damals etwa durch Zufälligkeit vorgetäuscht worden ist. Wahrscheinlich ist mir dieses nicht.

Was die Schärfe des Bildchens betrifft, so übertraf dieselbe meine Erwartungen. Forel hat (l. c.) vermuthungsweise die Schärfe eines Netzhautbildes abgebildet, das eine Biene von einem kleinem Insecte bekommen mag, das an ihr vorbeifliegt. Ungefähr von dieser Schärfe hatte auch ich mir die Bildchen nach meinen früheren Untersuchungen gedacht. Sie sind aber beim *Lampyris*-Auge schärfer, und es ist alle Ursache anzunehmen, dass die Augen anderer Insecten noch vollkommener gebaut sind. Ich sah eine Staarnadel, zwischen Spiegel des Mikroskopes und das Präparat gehalten, in ihrer Gestalt sehr gut, erkannte den weissen Griff, den Reflex bei Drehung der Nadel. Ich sah — da ich diese Studien theilweise während der Sommerferien auf dem Lande machte — das verkleinerte Bild des Mikroskopspiegels, das als Rahmen für eine kleine Landschaft diente, in der ich die weissen gemauerten Pfeiler einer meinem Fenster gegenüberliegenden Scheune, deren rothes Ziegeldach und die braunen Bretterwände unterschied, und in der sich die einzelnen schwächlichen Zweige kleiner Zwetschkenbäume vom blauen Himmel abhoben.

So schön waren die Bildchen nicht mehr, die ich an den Spirituspräparaten in Köln demonstriren konnte, und die ich jetzt zeigen kann. Ich habe, so gut als möglich in Fig. 1, Taf. I, das unvollkommene Bild gezeichnet, welches ein seit 4—5 Monaten in Alkohol liegendes Auge von dem in seiner Form nebengezeichneten Pfeil entwirft. Es ist ein ziemlich verwaschenes Bild, aber doch ein unzweifelhaftes Bild, wie man sich noch vollkommener überzeugt, wenn man über das als Transparent aufgestellte Object mit der Hand hinfährt.

Die Grösse dieses Bildes ist seiner verwaschenen Grenzen wegen nicht mit Sicherheit zu messen. Messe ich die Länge desselben, soweit es eine compacte helle Masse bildet, so betrug diese in dem Falle, welcher der in Rede stehenden Figur zu Grunde liegt, 0·24 *mm*. Die Länge des Pfeiles von der Spitze bis zum Ende des Schaftes gemessen (die Federn ragen noch etwas weiter vor) war 32 *cm*, seine Entfernung vom Präparate 52 *cm*.

Die eigenthümliche Chagrinirung, welche die Aureole um das eigentliche Bild zeigt, hängt insoferne mit dem Facettenbau zusammen, als wenn man die Einstellung tiefer macht, dann die

einzelnen Facetten als helle Kreise sichtbar werden; diese Chagrinirung ist nun der letzte Rest jener Kreise, den man noch bei Einstellung auf die Ebene des Bildes sieht.

Ehe ich über die Lage des Bildchens in der Tiefe des Auges, also seine Entfernung von der vorderen Corneafläche spreche, wird es angezeigt sein, das Nothwendigste über die Anatomie dieses Auges mitzutheilen.

Leider bin ich nicht in der Lage, mehr als dieses Nothwendigste aussagen zu können, denn es standen mir zur Untersuchung nur Alkoholpräparate zur Verfügung; da es nicht meine Absicht war, mich auf ein genaueres anatomisches Studium des schwierigen Capitels der Insectenaugen einzulassen, so verstrich die in diesem Jahre, wie mir scheint, besonders kurz zugemessene Zeit, in der es möglich war, frisches Material zu sammeln. Die Alkoholpräparate liessen Manches zu wünschen übrig.

Ich habe in Fig. 2, Taf. I, einen merklich meridionalen Schnitt durch ein *Lampyris*-Auge mit Hilfe der Zeichenkammer abgebildet. Das Auge war in Celloidin eingebettet und mit Saffranin gefärbt. Die Zeichnung zeigt denselben bei 163-facher Vergrösserung.

Die convexe vordere Corneafläche trägt entsprechend je einem Krystallkegel eine gekrümmte Facette, deren Krümmungshalbmesser ich im Centrum grösser, an der Peripherie kleiner, 0·02 bis 0·09 *mm* fand.

Rechnet man die Cornea bis dahin, wo die chitinartige Substanz zu den einzelnen Kegeln auseinanderweicht, so ist sie bei diesem Thiere von sehr geringer Dicke, und macht sich am Schnitte des nicht abgepinselten Auges durch ihre Pigmentlosigkeit kenntlich. Die mit der Cornea verwachsenen Krystallkegel (K) sind dicht von Pigment umhüllt mit Ausnahme ihres inneren Endes, das frei in die dahintergelegene Zellenmasse hineinragt. Die Form der Kegeln ist nur an abgepinselten Augen genauer zu erkennen. Ich habe einen solchen in Holzschnitt, Fig. 2, in 10.000-facher Vergrösserung, so getreu es mir möglich war, sammt der Corneafacette wiedergegeben. Nun folgt eine ziemlich breite Zone langgestreckter, kernhaltiger Zellen (Pg. II) in radiärer Anordnung, die augenscheinlich die Pigmentzellen zweiter Ordnung nach der Eintheilung Grenacher's sind, aber

kein Pigment enthalten. Bei *R* beginnt die Retina, von der man freilich an Meridionalschnitten sehr wenig sieht. An Flächenschnitten erkennt man hier eine kernreiche Zelllage, deren Mosaïk gegen die retinale Pigmentschichte (*R. P.*) hin, alsbald in jenes überaus zierliche Bild übergeht, das aus vergissmeinnichtartigen Figuren zusammengesetzt und noch in- und jenseits der retinalen Pigmentschichte, wenn auch in modificirter Form zu erkennen ist. Inmitten jedes der blüthenförmigen Querschnitte sieht man eine ungefärbte Stelle, das Rhabdom Grenacher's. Noch weiter gegen den Krümmungsmittelpunkt des Auges gewahrt man die dünne Schichte (O), in welcher sich die Nervenzüge verlieren, die vom Ganglion opticum kommend, in dieselbe einstrahlen.

Der Punkt, auf den es uns beim Verständnisse der optischen Leistung dieses Auges besonders ankommt, und um dessentwillen ich die Schnitte durch das ganze Auge gemacht habe, ist die Pigmentlosigkeit der Spitzen der Krystallkegel, sowie der zwischen diesen und der empfindlichen Schichte gelegenen Formelemente.

Was nun die Lage des Bildes anbelangt, so ist es sehr schwer, dieselbe genau zu messen. Es muss natürlich mit der Stellschraube geschehen, und die Lage aus der Höhe eines Schraubenganges und den Winkelgraden der Schraubendrehung berechnet werden. Die Stellung, bei welcher das aufrechte Netzhautbild das Maximum der Deutlichkeit hat, ist ziemlich genau zu bestimmen, anders aber steht es mit dem zweiten tiefer gelegenen Punkt. Man kann auch hier recht genau eine Stellung finden, bei welcher jedes Facettenglied als heller Kreis und die Räume zwischen den Facetten dunkel erscheinen und zwar auch wenn das Pigment abgepinselt worden ist. Es dringt eben zwischen den Facettengliedern infolge von Brechungen kein Licht durch die durchsichtige Substanz, wie ich dies in meiner ersten Abhandlung genauer erläutert habe. Auf welche Ebene aber hat man eingestellt, wenn das Facettenglied als scharf begrenzter heller Kreis erscheint? Bestimmt weiss ich es nicht, vielleicht auf die Basis der Krystallkegel, vielleicht auf die Basis der Facettenwölbung, vielleicht aber auch auf einen weiter hinten gelegenen Querschnitt durch den Krystallkegel.

Bei einer etwas höheren Einstellung konnte ich mich wiederholt mit Hilfe der noch anhaftenden Pigmentkörner so weit orientiren, dass ich glaube richtig auf die Spitze der Krystallkegel eingestellt zu haben. Die Entfernung zwischen der erstgenannten Einstellung und dem Netzhautbilde fand ich 0·23 *mm*. Es würde demnach das Bild um die genannte Länge hinter dem dioptrischen Apparat liegen, wobei ich freilich nicht mit Sicherheit sagen kann, von welchem Theile desselben an die Entfernung gemessen ist.

Würden wir dieses Bild in die Zeichnung Fig. 2 eintragen, so würde es demnach nicht unbeträchtlich hinter die Retina fallen. Es hat das darin seinen Grund, dass meine Zeichnung einem Meridionalschnitt vom seitlichen Theile des Auges angehört. Ich wählte diesen Theil, weil ich hier, ohne die Zeichnung zu gross machen zu müssen, den ganzen Schnitt abbilden konnte. Nun sieht man aber an durch das Centrum der Cornea gelegten Meridionalschnitten, dass gegen den Rand hin nicht nur, wie schon erwähnt, die Krümmung der Corneafacetten zunimmt, sondern auch, dass die Krystallkegel kürzer werden (ich mass z. B. 0·055 gegenüber 0·082 *mm* im Centrum), der ganze dioptrische Apparat also stärker wird, das Bild näher liegt.

Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, dass noch ein anderer Umstand im Spiele ist. Jedermann weiss, um wie viel z. B. ein weisses Blutkörperchen, das wir im Blutgefässe eines durch Alkohol gehärteten Präparates finden, kleiner erscheint, als ein frisches. Die Schrumpfung ist eine sehr bedeutende; eine Volumabnahme kann also wohl trotz der stützenden Chitingerüste auch durch die Präparirung des Auges bis zur Schnittfähigkeit stattgefunden haben, wenn sie auch nicht so hochgradig ist, wie bei einem weissen Blutkörperchen.

Ich führe diese Dinge hier an, weil es nahe gelegen wäre, aus der Lage des Bildchens einen Schluss auf die Lage der empfindlichen Schichte innerhalb der dicken Retina zu machen, und diese auf solche Weise genauer zu bestimmen. Mag sein, dass es bei frischem Materiale einmal gelingen wird.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass ich bei Rosenkäfern *(Cetonia)*, die ich in Wasser ertränkte und drei Tage darin liegen liess, am abgekappten Auge auch ein recht deutliches,

aufrechtes Bildchen zu sehen bekam. Es scheint dazu nur erforderlich, dass der Schnitt nicht zu oberflächlich und nicht zu tief geführt werde. Im letzteren Falle deken die aufliegenden Weichtheile das Bild zu. Die Augen wurden auch im hängenden Tropfen des äusserst verdünnten Glycerins untersucht, und im Übrigen in keiner Weise behandelt. Das Bildchen ist nicht so schön wie das des abgepinselten *Lampyris*-Auges, aber doch hinlänglich deutlich um jeden Zweifel an seiner Existenz zu benehmen. Pinselt man dieses Auge aus, so verschwindet das Bild. Da der genannte Käfer zu den Pentameren gehört, und alle von Grenacher untersuchten Vertreter dieser Familie echte Krystallkegel haben, so ist dieser Erfolg durch das Wegpinseln der Krystallkegeln, d. h. durch Zerstörung des dioptrischen Apparates zu erklären und vorauszusehen gewesen.

Übrigens habe ich Andeutungen des aufrechten Bildes, insbesondere bei Bewegung des abzubildenden Gegenstandes, auch an ganz frischen Augen des Rosenkäfers gesehen. Warum es bei den im Wasser gelegenen schöner war, weiss ich nicht.

Obwohl physiologisch ohne Bedeutung, will ich doch das in theoretischer Beziehung nicht belanglose optische Curiosum hier noch hervorheben, dass das in der geschilderten Weise zugerichtete Auge von der verkehrten Seite betrachtet (d. h. die mit der Glycerinlösung bedeckte concave Seite ist dem Objecte, die an Luft grenzende convexe dem Mikroskope zugewendet) auch ein Bildchen zeigt. Es liegt näherungsweise an derselben Stelle wie das normale Netzhautbild, also vor dem optischen Apparate, hat dieselbe Grösse, ist aber verkehrt.

3. Veranschaulichung der Dioptrik des *Lampyris*-Auges.

Zunächst will ich die Dioptrik des Insectenauges, wie ich sie in meinen an *Lampyris* angestellten Studien gefunden habe, darlegen; der Nachweis für die Richtigkeit dieser meiner Anschauung und der Weg, wie ich zu derselben gelangt bin, soll im nächsten Abschnitte mitgetheilt werden.

Würde die Müller'sche Theorie in ihrer ursprünglichen Form für das *Lampyris*-Auge richtig sein, so müsste man bei Einstellung des Mikroskopes auf die Spitze der Krystallkegel das

aufrechte Bild des Objectes zu sehen bekommen. Nun ist das andeutungsweise allerdings der Fall, das Bild in seiner weit vollkommeneren Form liegt aber, wie wir sahen, beträchtlich hinter der Spitze der Krystallkegel. Dies liesse sich unter einigen Voraussetzungen noch mit der Theorie vereinigen.

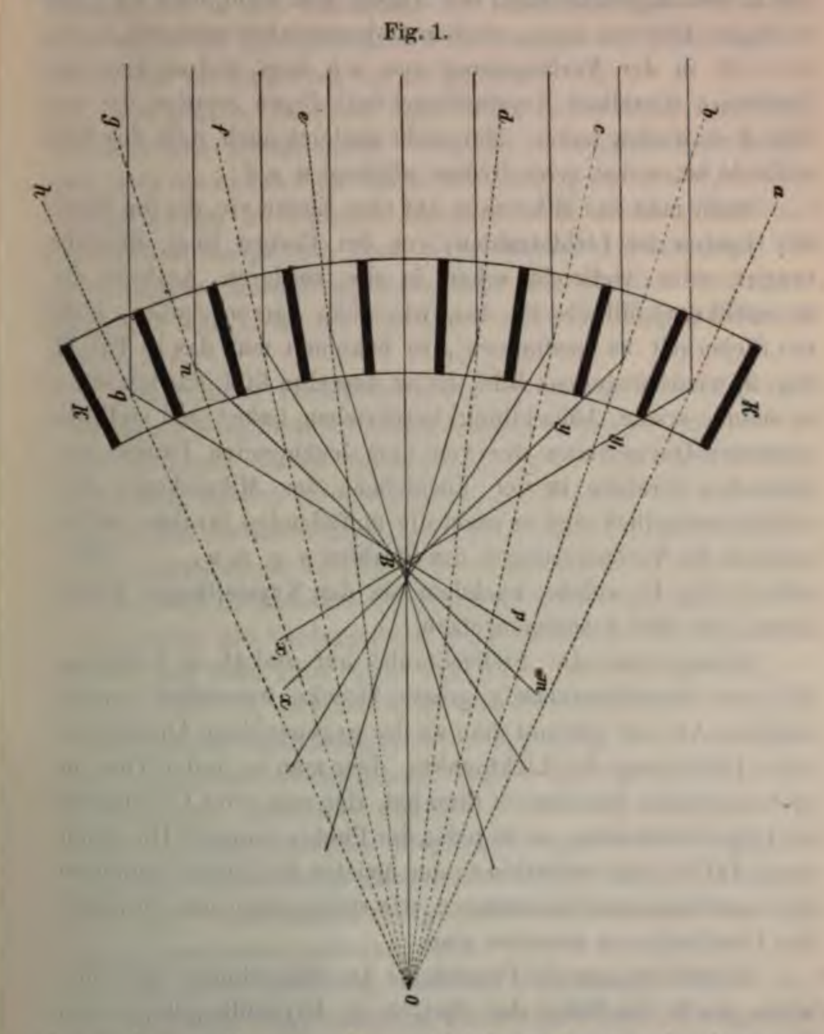
Gänzlich unvereinbar mit dieser aber ist das Resultat folgenden Versuches. Ich wähle als abzubildenden Gegenstand zwei Lichtpunkte (z. B. zwei Kerzenflammen), richte das horizontal gestellte Mikroskop, auf dessen Objecttisch sich das *Lampyris*-Auge, in der oben angegebenen Weise zugerichtet, befindet, gegen den Mittelpunkt der Verbindungslinie der beiden Kerzen. Es befindet sich kein brechendes oder reflectirendes Medium zwischen dem Objecte und der convexen Corneafläche. Stelle ich auf die Ebene des Netzhautbildes ein, so sehe ich natürlich zwei Lichtpunkte, die Bilder der Kerzenflamme. Nähere ich die Focalebene des Mikroskopes der Cornea, so gewahre ich die optischen Querschnitte der Strahlenbündel, welche bei ihrer Vereinigung die beiden Bildpunkte gaben. Und zwar gehört jedem Punkte eine Schaar von Strahlen an; jeder dieser Strahlen kommt aus einem Krystallkegel. Sind die beiden Kerzenflammen in der passenden Entfernung, so gewahrt man, dass aus der Mehrzahl der beleuchteten Krystallkegel je zwei Strahlen hervordringen, von denen der eine dem einen Bildpunkte, der andere dem anderen Bildpunkte zustrebt. Ein vom rechten Objectpunkte in den Krystallkegel eindringender Strahl wird also nach dem rechten Bildpunkte abgelenkt, ein vom linken Objectpunkte eindringender Strahl wird in **demselben** Krystallkegel dem linken Bildpunkte zugelenkt. Mit anderen Worten: Ein unter einem Winkel gegen die Axe des Krystallkegels in denselben eindringender Strahl schliesst bei seinem Austritt mit der Axe wieder einen Winkel ein; eintretender, austretender Strahl und Axe liegen in einer Ebene; der austretende aber auf derselben Seite der Axe, wie der eintretende.

Hiernach sollte man glauben, es handle sich um eine Reflexion im Krystallkegel. Dies trifft aber nicht zu, vielmehr beruht der geschilderte Effect auf Brechung. Ehe ich auf die Art dieser näher eingehe, will ich an der Hand der Abbildungen

das Gesagte mit dem Beobachteten in einen etwas engeren Zusammenhang bringen.

Benützt man als Object einen Lichtpunkt, der in grosser Entfernung ist, so dass die von ihm ausgehenden Strahlen, wenn

Fig. 1.



sie ans Auge gelangen, als parallel betrachtet werden können, (was wegen der Kleinheit des Krümmungshalbmessers der Cornea schon für kurze Distanzen der Fall ist), so lässt sich der geschilderte optische Vorgang durch Holzschnitt Fig. 1 versinnlichen.

K K stellen schematisch die einzelnen Facettenglieder dar, *o a* bis *o h* ihre Axen, die ausgezogenen Linien die einfallenden Strahlen, welche in jedem Facettenglied in der geschilderten Weise abgelenkt werden und sich in *B* zu dem Bildpunkte vereinigen. *O* ist der Krümmungsmittelpunkt des Auges. Man sieht, dass ein ganz analoges Bild von einem zweiten Objectspunkte entstehen muss, der z. B. in der Verlängerung von *o b* liegt, und an dem sich theilweise dieselben Krystallkegel betheiligen werden, die das Bild *B* entworfen haben. Man zieht zugleich auch, dass das Bild aufrecht ist, wovon seine Grösse abhängt u. s. f.

Stellt man das Mikroskop auf eine Ebene ein, die (im Sinne des Ganges der Lichtstrahlen) vor der Cornea liegt, dieselbe tangirt, oder vielleicht schon in die vorderen Antheile der Krystallkegel fällt (es ist das, wie oben hervorgehoben, nicht mit Sicherheit zu bestimmen), so bekommt man das in Taf. II, Fig. 3, wiedergegebene Bild. Es ist dasselbe Bild, das ich schon in meiner ersten Abhandlung beschrieben habe [1] und stellt die optischen Querschnitte der von dem leuchtenden Punkte ausgehenden Strahlen in der Focalebene des Mikroskopes dar. Selbstverständlich sind es nicht die einfallenden Strahlen selbst, sondern die Verlängerungen der Strahlen *p q*, *m n* . . . . . (Holzschnitt, Fig. 1), welche, nachdem sie den Krystallkegel passirt haben, das Bild zusammensetzen.

Bewegt man die Stellschraube auf und ab, so bleibt das Bild eine verhältnissmässig grosse Strecke wesentlich von der gleichen Art, nur erkennt man an der gegenseitigen Annäherung oder Entfernung der Lichtpunkte, dass man es in der That mit convergirenden Strahlen zu thun hat. Hat man zwei Lichtpunkte als Object verwendet, so ist jeder der Punkte doppelt. Die Zeichnung, Taf. II, zeigt weiterhin an den meisten der Punkte Andeutungen von Beugungserscheinungen, wie solche unter den obwaltenden Umständen zu erwarten sind.

Verschiebt man die Focalebene des Mikroskopes nach rückwärts, bis in die Nähe der Spitzen der Krystallkegeln, so geht

---

[1] Doch verlegte ich damals die Ebene, in der man es sieht, etwas weiter nach rückwärts.

das Bild der Fig. 3 allmählich in das der Fig 4, Taf. II, über. Aus den hellen Punkten sind Kreise geworden, die meistens ein besonders helles Innere und einen oder zwei mehr oder weniger deutliche Höfe haben. Auch hier zeigen sich Interferenzerscheinungen, die in der Zeichnung nur angedeutet sind. Verwendet man bei dieser Einstellung zwei Lichtpunkte als Gegenstand, so tritt keine Verdoppelung der hellen Kreise ein.

Ich glaube, dass der helle Kern jedes dieser rundlichen Flecken den physiologisch wichtigen Strahlenantheil enthält, und dass die hellen Höfe durch das Licht gebildet sind, welches normalerweise im Pigment absorbirt wird, wenn es überhaupt in solcher Menge aus dem Krystallkegel herausdringt. Bei verschiedener Einstellung kann man sich nämlich überzeugen, dass sich das Licht der Höfe nach allen Richtungen diffus zerstreut.

Bei weiterer Verschiebung der Focalebene nach rückwärts trifft dieselbe die Strahlen zwischen dem dioptrischen Apparate und dem Bildpunkt. Dabei rücken die Kreise der Fig. 4 immer enger zusammen, werden verwaschener und bilden zierliche Interferenzfiguren. Die besonders hellen Kerne der Lichtkreise in Fig. 4 bleiben noch eine ziemliche Strecke weit kenntlich, und wenn man jetzt wieder zwei Lichtpunkte als Gegenstand verwendet, so gewahrt man wieder die Verdoppelung jener hellen Kerne. Schliesslich nähert sich das Bild mehr und mehr dem Bildpunkte, der in Fig. 5, Taf. II, dargestellt ist. Auch an ihm sieht man, entsprechend der regelmässigen Sechseckstellung der Krystallkegel, noch Beugungserscheinungen, welche an die Streifung von Pleurosygma angulatum erinnern. Stellt man endlich auf eine hinter dem Bilde gelegene Ebene ein, so geht der Bildpunkt in einen Zerstreuungskreis auseinander, Fig. 6, der die Interferenzfigur eines dreistrahligen Sternes, sowie andere Andeutungen von Difractionsspectren erkennen lässt.

Ich muss bemerken, dass die Abbildungen Fig. 3 bis 6 alle von einem Auge stammen, dessen Meridian in Bezug auf die Sechseckstellung der Krystallkegel bei jeder Zeichnung dieselbe Lage hatte, und dass das Auge sich unter den genannten, der Norm entsprechenden, Verhältnissen befand. Als Lichtquelle diente ein 1*cm* grosser, runder Ausschnitt in dem weissen Thon-

cylinder eines Gasrundbrenners. Der Thoncylinder war mit einem schwarzen Blechcylinder, der einen entsprechenden Ausschnitt hatte, überkleidet.

Es entwirft also das *Lampyris*-Auge ein aufrechtes Bild auch durch Sammlung der Strahlen, wie das Wirbelthierauge; nehmen wir die Gerade, welche einen beliebigen Punkt des Gegenstandes mit seinem Bilde verbindet, als Axe des Auges an, so wird auch hier der parallel der Axe einfallende Lichtstrahl um so mehr von seiner Richtung abgelenkt, je weiter er von der Axe entfernt ist (jenseits einer gewissen Grenze nimmt er überhaupt an der Bilderzeugung nicht mehr Theil), auch hier bleibt der gebrochene Strahl in der durch den einfallenden Strahl und das Einfallsloth (Krystallkegelaxe) gegebenen Ebene u. s. f. Der dioptrische Apparat, der das bewirkt, ist die Summe der mit der Cornea verwachsenen Krystallkegel in ihrer radiären Anordnung auf einer Kugeloberfläche.

Es frägt sich nun, welchen dioptrischen Bau ein Krystallkegel (mit Einschluss seiner Corneafacette) haben muss, um jene Wirkung zu erzielen.

Ich erinnere daran, dass eine in allen wesentlichen Punkten gleiche Wirkung jedes Paar Convexlinsen ausübt, das um die Summe ihrer Brennweiten von einander entfernt an derselben Axe angeordnet ist. (Siehe unten Holzschnitt, Fig. 4.) Strahlen, welche, aus grosser Entfernung kommend, geneigt gegen die Axe auf die erste Linse auffallen, treten aus der zweiten Linse unter einem Winkel mit der Axe aus, der um so grösser ist, je grösser der Winkel war, unter dem sie eingetreten sind. Sie liegen dabei in der durch die Linsenaxe und den einfallenden Strahl bestimmten Ebene, und sind unter einander parallel. Als solche bilden sie nach der gewöhnlichen Auffassung natürlich in endlicher Entfernung kein Bild, denkt man sich das parallelstrahlige Bündel aber von mikroskopisch kleinem Querschnitt, so begreift man, dass durch Zusammentritt von vielen solchen ein Bildpunkt entstehen kann, da dann die anderen Dimensionen des Bildes gross gegenüber jenem Querschnitt sind.

So einfach wie bei dieser Linsencombination sind nun die Verhältnisse bei den Krystallkegeln wohl nicht; ich hatte anfangs geglaubt, dass die convexe Corneafacette die Rolle der ersten

Linse jener Linsencombination, und die Wölbung der Krystallkegelspitze die Rolle der zweiten Linse spielt. Es ist das aber nicht der Fall, wie mich ein eingehendes Studium gelehrt hat. Vielmehr beruht die Wirkung des Krystallkegels, wenigstens grossen Theils, auf seiner Schichtung, die ihn zum Linsencylinder stempelt. Selbstverständlich werden die gekrümmten Flächen diese Wirkung unterstützen.

Unter dem Namen Linsencylinder — ich will das hier kurz in Erinnerung bringen — beschrieb ich cylinderförmige Gebilde mit ebener Basis, welche dadurch in der Axenrichtung wie Linsen wirken, dass ihr Brechungsindex von dem Mantel gegen die Axe hin zunimmt (Convexlinsen) oder abnimmt (Concavlinsen). Ich fand dieselben zuerst in der Cornea des *Hydrophilus piceus*, sie lassen sich im Grossen künstlich nachahmen.[1] Strahlen, welche parallel der Axe eintreten, werden im Bogen der Axe zugebrochen, wenn der Brechungsindex an der Axe grösser ist, können sich hier zu einem Brennpunkt vereinen, welcher Vorgang sich, falls der Cylinder lange genug ist, wiederholen kann, wie ich das l. c. ausgeführt habe.

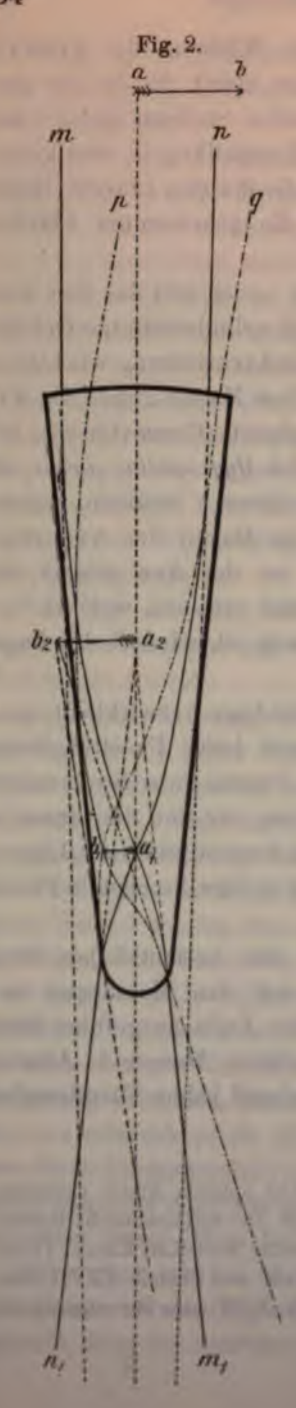
Dieser Fall ist nun beim *Lampyris*-Auge verwirklicht, auch hier kann man den dioptrischen Apparat jedes Facettengliedes als eine Combination zweier um die Summe ihrer Brennweiten von einander entfernter Linien auffassen, nur sind die Linsen in ein Stück vereinigt und jede derselben besteht aus einem Linsencylinder, dessen eine Basis durch eine kugelige, brechende Fläche ersetzt ist.

Ich habe in Holzschnitt Fig. 2 den vermuthlichen Gang zweier Strahlenbündel gezeichnet, nach den Messungen und Rechnungen, die ich in einem speciellen Falle ausgeführt habe. Es handelte sich da um ein schon mehrere Monate in Alkohol gelegenes Auge, an dem man entsprechend jedem Facettenglied

---

[1] Sigm. Exner, Über Cylinder, welche optische Bilder entwerfen. Pflügers Arch. f. d. ges. Phisiologie, Bd. 38. Die mathematische Behandlung dieses Gegenstandes übernahm mein Bruder, Prof. Karl Exner (Vergl. meine oben citirte Abh. und Ann. für Physik und Chemie XXVII 1886). Auch Matthiessen hat (Repers. d. Physik XXII) eine Berechnung desselben durchgeführt.

Fig. 2.



ein verkehrtes Bildchen $a_2 b_2$ der äusseren Objecte sehen konnte, jenes verkehrte Bildchen, das soviel Verwirrung in der Physiologie des zusammengesetzten Auges angerichtet hat, das hier aber, wie die Abbildung zeigt, durchaus nicht an der Spitze des Krystallkegels, oder hinter demselben, sondern im vorderen Theile liegt, wo wohl keine Nervenendigungen zu finden sind. Auch ist dieses Bild noch überdies kein reelles, sondern ein virtuelles.

Ich will hier gleich bemerken, dass es mir an frischen Augen von *Lampyris* und bei der correcten Herstellung der normalen Verhältnisse, betreffs der das Auge umgebenden Medien nicht erinnerlich ist, je diese verkehrten Facettenbildchen in nennenswerther Deutlichkeit gesehen zu haben, während sie jetzt an meinen conservirten Augen ganz gut zu sehen sind. Wie die Zeichnung lehrt, beruht dieses darauf, dass die von einem Punkte des Objectes ausgehenden Strahlen nicht parallel, sondern schwach divergent den Krystallkegel verlassen, während sie beim frischen Auge unter einander parallel aus den Krystallkegel treten. Wie man sieht, rückt dadurch das Bild $a_2 b_2$ in unendliche Entfernung, wird also nicht gesehen. Diese Verschiedenheit des frischen und des conservirten Auges beruht offenbar auf einer durch Alkohol hervorgerufene Änderung in den

optischen Constanten des Apparates; wie man sieht, braucht sich die brechende Kraft des Systemes nur sehr wenig zu ändern, um das Bild dem Bereiche des Mikroskopes zu entrücken, beziehungsweise es in das Bereich der Beobachtung zu bringen. Offenbar hängt es auch hiermit zusammen, dass das aufrechte wahre Netzhautbild bisweilen sehr schön, bisweilen recht unvollkommen zu sehen ist, denn Einwirkung selbst von Wasser oder von anderen Substanzen, kann schon ein, wenn auch sehr geringes Verquellen oder Schrumpfen, vielleicht auch eine Abschwächung der Differenzen der Brechungsindices im Krystallkegel zur Folge haben, von den Änderungen der Brechung bei verschiedenen umspülenden Flüssigkeiten, oder Veränderungen der Krümmung des Gesammtauges ganz abgesehen.

Nach dieser Abschweifung kehren wir zur Strahlenbrechung im Facettenglied und zu Holzschnitt 2 zurück.

Sei ab ein Gegenstand in grosser Entfernung, so dass die von einem Punkte desselben ausgehenden Strahlen gegenüber den im Krystallkegel vorkommenden Winkelmassen als parallel betrachtet werden können. Die Strahlen m und n mögen die Grenzstrahlen des vom Fusspunkt des Pfeiles (a) ausgehenden und in das Facettenglied eindringenden Bündels sein. Sie würden nach der Messung, die ich in einem speciellen Fall über die Krümmung der Hornhautfacette gemacht habe, und unter Zugrundelegung des an der Hornhaut des *Hydrophilus*[1] gefundenen Werthes für den Brechungsexponenten sich infolge der Brechung an der gekrümmten Fläche erst beträchtlich weit hinter dem Krystallkegel zu einem Bilde vereinigen (siehe die gestrichelten Linien). Wenn ich in anderen Fällen auch kleinere Krümmungshalbmesser der Corneafacetten gefunden habe, so kommt das hier nicht in Betracht. Die durch diese erste Brechung schwach convergent gemachten Strahlen werden dann infolge der Linsencylinderwirkung bei a_1 zu einem Bilde vereinigt.

Die vom Punkte b des Pfeiles ausgehenden Strahlen p und q werden in analoger Weise im Punkte b_1 vereinigt. Das Bild a_1 b_1

---

[1] Den Brechungsindex der *Lampyris*-Cornea konnte ich wegen ihrer Dürrheit nicht mit genügender Genauigkeit messen.

kann aber als solches nicht gesehen werden, da zwischen ihm und dem Mikroskope noch der hintere Theil des Krystallkegels liegt. Ist a_1 nicht genau der erste Brennpunkt dieses letzten Antheiles des Krystallkegels, sondern liegt dieser etwas weiter vorne, so verlassen die von a_1 weiter verlaufenden Strahlen m_1 n_1 den Kegel schwach divergent, so dass das virtuelle, der Beobachtung zugängliche Bild von a_1 in a_2 liegt. Analog verhält es sich mit der Projection von b_1 nach b_2. Die Lage von a_1 b_1, wie sie die Zeichnung darstellt, habe ich aus der Krümmung der Spitze des Krystallkegels, den beiden Brechungsindices und der gemessenen Lage von a_2 b_2 berechnet. Diese Berechnung ist natürlich wegen der Ungenauigkeit der einbezogenen Zahlen auch eine sehr ungenaue, und lässt uns eigentlich nur vermuthen, dass a_1 b_1 in der That im Inneren der hinteren Hälfte des Krystallkegels liegt. Übrigens habe ich dieses Bild auch, wie ich später des Näheren mittheilen will, der directen Beobachtung zugänglich gemacht, indem ich die Spitze des Krystallkegels abschnitt. Es ist ja klar, dass man das Bild sofort sehen muss, wenn man den Kegel in der Ebene a_1 b_1 abkappt und nun von hinten darauf sieht.

Man sieht demnach an der Zeichnung die Ablenkung des unter einem Winkel einfallenden Strahlenbündels nach derselben Seite der Axe von der es gekommen ist, man sieht, dass der Winkel, den es nach der Brechung mit der Axe einschliesst, um so grösser ist, je grösser der Winkel war, den es vor der Brechung mit dieser gebildet hat. Dass sich unter diesen Umständen die Strahlenbündel, welche von einem Punkte ausgehen und verschiedene Krystallkegel passirt haben, wieder in einem Punkte vereinigen müssen, geht hieraus freilich noch nicht hervor, wird aber in einem der folgenden Abschnitte gezeigt werden. Man sieht weiter unmittelbar, welche Bedeutung es hat, dass die Natur die Wirkung des kleinen auf Unendlich eingestellten astronomischen Fernrohres, als welches sich ein solches Facettenglied demnach herausgestellt hat, nicht nur auf den zwei brechenden gekrümmten Flächen beruhen liess, sondern das Princip der Linsencylinder zu Hilfe nahm. Würde die Corneafacette und die Spitze des Krystallkegels von hinlänglich kleinem Krümmungshalbmesser sein, so könnte der in Holzschnitt 2 abgebildete

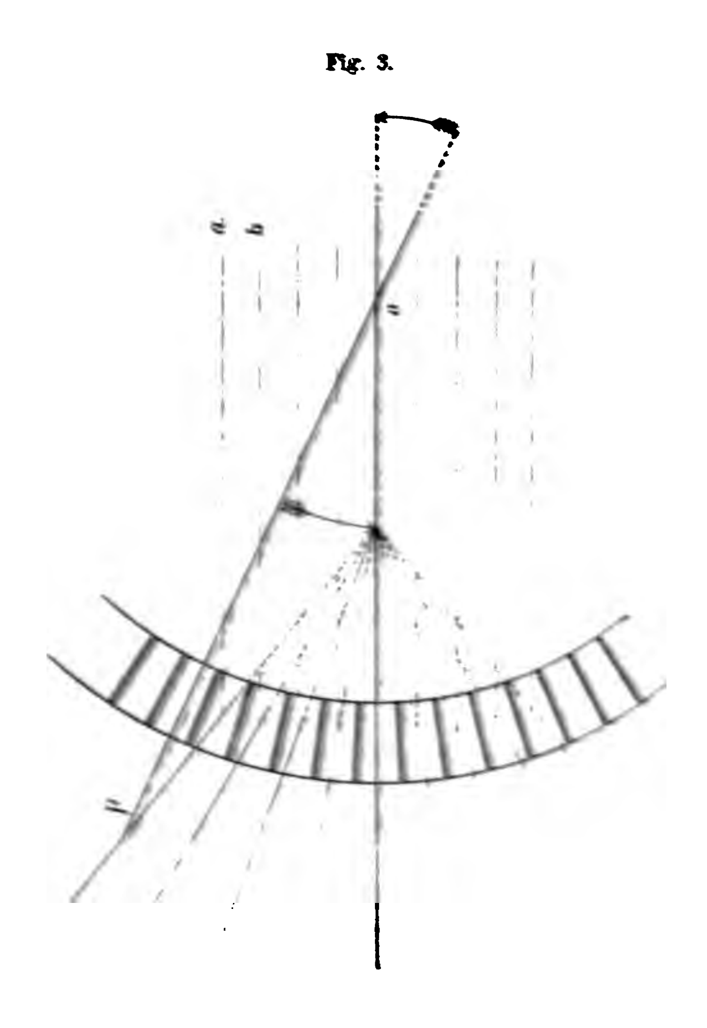
Krystallkegel im Wesentlichen dasselbe wirken, aber man erkennt sofort, dass Strahlen, die unter so grossem Winkel gegen die Axe wie der Strahl *p* einfallen, für die Erzeugung des Bildes schon nicht mehr in Betracht kämen, es müsste denn der Brechungsindex eine ganz enorme Grösse haben.

Ich will hier noch hervorheben, dass ich nach den angegebenen Principien ein Schema eines Insectenauges angefertigt habe, das die dioptrischen Vorgänge veranschaulicht, und das ich zur experimentellen Prüfung der später zu entwickelnden Formeln über Grösse, Lage etc. der Bilder verwendet habe. Es besteht aus zehn Paaren von Convexlinsen (Brillengläsern). Jede Linse hat eine Brennweite von 2″ und ist mit ihrem Partner in einer gegenseitigen Entfernung von 4″ auf einem Brettchen befestigt. Dieses Paar repräsentirt den dioptrischen Apparat eines Facettengliedes. Die zehn Paare sind in einem Kreisbogen von 75 *cm* Radius (bis zum gemeinschaftlichen Brennpunkt je zweier Linsen gemessen) angeordnet. Das Schema entwirft aufrechte Bilder, deren Schärfe freilich nicht gross ist, da das aus jeder Linse austretende Lichtbündel den Querschnitt der Linsenfläche hat, und an denen sich für jeden Punkt des Gegenstandes etwa fünf Linsenpaare betheiligen. Man kann an dem Schema die Änderung in der Lage und Grösse des Bildes für verschiedene Entfernungen des Gegenstandes demonstriren u. s. w., kann die Schärfe des Bildes erhöhen, wenn man vor die Linsen Diaphragmen setzt. Nur nimmt dann die Anzahl der Linsenpaare ab, die sich an der Erzeugung eines Bildpunktes betheiligen.

Was endlich das erwähnte virtuelle verkehrte Bildchen betrifft, das man sieht, wenn man das normal zugerichtete ausgepinselte Auge mit seiner concaven Seite dem Gegenstande zuwendet, und von der Corneaseite betrachtet, und welches an der Stelle des normalen Netzhautbildes liegt, so erklärt sich dessen Zustandekommen aus der Zeichnung, Holzschnitt 3, unmittelbar. Alle homocentrischen auf die Krystallkegel einfallenden Strahlen (*a*, *b*) werden eben im Krystallkegel in der geschilderten Weise von ihrem Wege abgelenkt, so dass dieselben divergirend austreten und ihre Verlängerungen sich in einem Punkte schneiden. Strahlen, die, von einem anderen Punkte des Gegenstandes ausgehend, in einer anderen Rich-

tung (z. B. *o p*) auf das Auge fallen, vereinigen sich in einem anderen Punkte. Die beiden Punktpaare bilden mit dem gemeinschaftlichen Krümmungsmittelpunkte des Auges zwei ähnliche Dreiecke mit Scheitelwinkeln.

Fig. 3.



Benützt man nun auch als Gegenstand einen [illegible] Punkt, der also in grosser Entfernung vor den Spitzen der Krystallkugel liegend sein Bild in der Gegend der [illegible] [illegible]wirkt, und stellt das an der Corneaseite befindliche Mikroskop an

tief ein, so dass die Ebene des deutlichen Sehens (im Sinne des Ganges der Lichtstrahlen) vor die Netzhautebene fällt, so sieht man wieder den dreistrahligen Stern der Fig. 6, Taf. II. Bei allmähliger Hebung des Tubus taucht das virtuelle Bild des Lichtpunktes auf (Fig. 5), dann das Bild der Fig. 4, und endlich die optischen Querschnitte durch die Strahlenbündeln der einzelnen Krystallkegel, wie sie in Fig. 3 dargestellt sind. Man sieht also dieselben Bilder wie bei der normalen Functionsweise des Auges, jedes auch an demselben Orte, so weit dieses beurtheilt werden kann.

---

4. Experimentelle Prüfung des Strahlenganges im *Lampyris*-Auge.

Im Nachstehenden sollen jene Thatsachen angeführt werden, durch welche ich mich überzeugt habe, dass die mittgetheilte Auffassung der Dioptrik des *Lampyris*-Auges zutreffend ist, oder richtiger gesagt, durch welche ich auf die mitgetheilte Deutung der optischen Vorgänge geleitet worden bin.

Bei den folgenden Versuchen ist, wenn nicht ausdrücklich etwas Anderes gesagt wird, vorausgesetzt, dass das abgepinselte *Lampyris*-Auge, mit der vorderen Fläche an Luft grenzend, mit der hinteren Fläche in eine Glycerinlösung vom Brechungsindex 1·346 tauchend, direct nach dem abzubildenden Gegenstand gerichtet war, so dass das Licht nur durch Luft und ohne eine Reflexion zu erleiden vom Objecte bis zur Cornea gelangte. Das Bild wurde durch ein Deckgläschen oder eine Glimmerplatte hindurch bei Horizontalstellung des Mikroskopes beobachtet. Es wurden also die Verhältnisse hergestellt, welche den normalen so nahe als möglich kamen.

Benützt man als Gegenstand einen hellen Punkt, stellt auf dessen Bild (Taf. II, Fig. 5) ein und schiebt einen undurchsichtigen Schirm von einer Seite her über das Auge, so verschwindet das Bild, indem es in allen seinen Theilen gleichzeitig dunkler wird; thut man dasselbe während man auf eine vor dem Bildpunkte gelegene Ebene einstellt (entsprechend Fig. 3 und 4), so verschwinden die hellen Flecken oder Punkte, welche den

einzelnen Facettengliedern entsprechen, zuerst auf der Seite, von welcher der Schirm kommt, stellt man aber auf eine hinter dem Bilde gelegene Ebene ein, so verschwindet der Zerstreuungskreis (Fig. 6) zuerst auf der dem anrückenden Schirm entgegengesetzten Seite. (Ich beschreibe hier das thatsächliche Verhalten, indem ich von der Umkehrung des Bildes durch das Mikroskop absehe.) In diesen Beziehungen also verhält sich Bildpunkt und Zerstreuungskreis ganz so wie bei einer Convexlinse, nur dass man beim Insectenauge die einzelnen Strahlen unter dem Mikroskope sehen kann, wie sie convergirend den Bildpunkt bilden. Wir pflegen dieses sonst durch eine Zeichnung oder in einem Schema durch Fäden anschaulich zu machen, hier sieht man es unmittelbar.

Hieraus, sowie aus der oben beschriebenen directen Beobachtung durch Einstellung geht hervor, dass der Bildpunkt in der That dadurch entsteht, dass die durch eine Gruppe von Krystallkegeln hindurchgeleiteten Strahlen sich in einem Punkte schneiden.

Verschiebt man den Objectpunkt, so wandert der Bildpunkt im gleichen Sinne, woraus folgt, dass der Ort, an welchem sich die Strahlen, die durch verschiedene Krystallkegel gegangen sind, schneiden, nicht etwa der Krümmungsmittelpunkt des Gesammtauges ist, wie dies nach der ursprünglichen Müller'schen Theorie der Fall sein müsste. Dabei ist noch Folgendes zu bemerken. Stellt man auf die den Spitzen der Krystallkegel nahe liegende Ebene der Fig. 4, Taf. II ein, so gewahrt man bei der Verschiebung des Objectpunktes ein successives Erlöschen der einzelnen hellen Kreise, wobei diese selbst aber keine Verschiebung in der eingestellten Ebene erleiden. Verschiebt man die Focalebene des Mikroskopes von da aus nach vorne (Fig. 3), so bewegen sich die einzelnen Lichtpunkte entgegengesetzt der Bewegungsrichtung des Objectes; nähert man hingegen von der erstgenannten Stellung aus die Focalebene dem Bildpunkte (so dass ein zwischen Fig. 4 und Fig. 5 liegendes Bild sichtbar wird), so verschieben sich die den Facettengliedern entsprechenden hellen Flecken im gleichen Sinne mit dem Objecte.

Ich hatte zuerst hieraus gefolgert, dass in der Ebene der Fig. 4 oder in ihrer nächsten Nähe eine Spiegelung stattfinde, etwa durch

totale Reflexion in dem Sinne, wie ich das in meiner ersten Abhandlung mitgetheilt habe. Dem ist aber nicht so. Vielmehr begegnet man hier dem Unterschiede wieder, der von den optischen Phänomenen der Atmosphäre her bekannt ist. Ein von einem Punkte der Erdoberfläche ausgehender Lichtstrahl kann an oberen Schichten der Atmosphäre reflectirt werden und so in das Auge des Beobachters gelangen. Dann sieht dieser das Object höher als es wirklich liegt und verkehrt. („Luftspiegelung.") Der Strahl kann aber auch dadurch, dass mit der Höhe der Luftschichte ihr Brechungsindex abnimmt, im Bogen gebrochen und schliesslich auch dem Auge des Beobachters zugeführt werden. Dieses sieht dann das Object auch höher gelegen aber aufrecht. („Kimmung".)[1] Benützt man nämlich als Object zwei Lichtpunkte, so sieht man in der Ebene der Fig. 4 dasselbe Bild, wie bei Benützung eines Lichtpunktes. Dreht man die Mikrometerschraube im Sinne der Einstellung nach vorne, so geht jeder lichte Kreis der Fig. 4 in zwei helle Flecken auseinander, welche die Querschnitte zweier Strahlen darstellen, die nach vorne untereinander divergiren. Verdeckt man nun den linken Objectpunkt, so verschwindet der rechte helle Fleck und umgekehrt. Bewegt man die Mikrometerschraube im Sinne einer Annäherung der Focalebene von der Ebene der Fig. 4 nach dem Bildpunkte der Fig. 5, so gewahrt man dasselbe Phänomen des Auseinanderweichens je zweier Strahlen, von denen jeder seinem Bildpunkte zustrebt. Verdeckt man jetzt den linken Objectpunkt, so verschwindet der linke Strahl und umgekehrt.

Daraus geht hervor, dass man es hier mit einem Phänomene der Brechung, nicht mit einer Reflexion zu thun hat. Man kann dasselbe an meinem Schema des *Lampyris*-Auges sehr gut demonstriren, indem man zwischen die beiden Linsen eines Facettengliedes seitlich von der Axe und parallel zu derselben einen Spiegel aufstellt, und nun die aus dem Linsenpaare aus-

---

[1] Vergl. Joh. Müller, Cosmische Physik. 4. Aufl. 1875, S. 372 u. ff. Zur Erklärung dafür, dass ein Beobachter die Kimmung eines Objectes sehen könne, das mit ihm in derselben Horizontalebene liegt, glaubte Müller (S. 375) Luftschichten annehmen zu müssen, die nach unten convex sind. Diese Annahme wird nach dem, was wir nun vom Strahlengang in Linsencylindern und ähnlich geschichteten Körpern wissen, überflüssig.

[illegible]

Falls auch bei [illegible]
geschlossenen Bau hat, [illegible]
[illegible] die [illegible]
[illegible]
[illegible] Bläschen. Liegt [illegible]
[illegible] auch oben [illegible]
[illegible] bedeckt und [illegible]
[illegible] das Bläschen [illegible]
[illegible] nach als die [illegible]
[illegible]

die wohl nur auf einen geschichteten Bau desselben bezogen werden kann.

Stellt man unter den genannten Verhältnissen auf eine Ebene ein, welche vor (bei der gewöhnlichen Betrachtungsweise mit dem Mikroskope unterhalb) der Cornea liegt, so gewahrt man zu seiner Überraschung abermals, anscheinend jeder Facette entsprechend, ein Bildchen. Dasselbe ist freilich viel weniger deutlich als das erste, doch ist an seiner Existenz, insbesondere wenn man einen bewegten Gegenstand zwischen Auge und Mikroskopspiegel bringt, nicht zu zweifeln. Dieses Bildchen ist nun aber ein aufrechtes. Die Art, wie es zu Stande kommt, zu kennen, scheint mir nicht von grosser Wichtigkeit, da es physiologisch bedeutungslos ist. Wahrscheinlich ist sie die folgende. Bei der Aufsicht auf ein Facettenglied sieht man den optischen Querschnitt des Krystallkegels als kleinen Kreis, und bei etwas tieferer Einstellung den der Corneafacette als grösseren concentrischen Kreis. Zwischen den Peripherien der beiden Kreise liegt eine Zone, die ihrem Aussehen nach keine starken Brechungen hervorruft. Diese kann ihrer Gestalt nach, und da sie von einem stärker brechenden Medium umgeben ist, als Zerstreuungslinse wirken und so das aufrechte, vorne liegende Bild erzeugen, während der eigentliche Krystallkegel das verkehrte hintenliegende Bild als Sammellinse entwirft. Es schien mir wenigstens, dass beim Einstellen des Mikroskopes die ersten Spuren des aufrechten Bildes in jener Zone, die des verkehrten im inneren Kreise zu sehen waren. Nicht unmöglich wäre es auch, dass die in der Nähe der Corneaebene gelegenen Stellen, an welchen je drei Facettenglieder zusammenstossen, dadurch als Concavlinsen wirken, dass schon hier an der Axe jedes Facettengliedes das höchste Brechungsvermögen herrscht, so dass von der Mitte eines solchen Zwischenraumes aus der Brechungsindex allmählich (freilich nicht in Kreiscylinderschichten) ansteigt. Bei der Undeutlichkeit des Bildes und seiner Lage unter der Cornea ist seine Stellung zu den einzelnen Facettengliedern nicht sicher zu bestimmen. Ich halte die erste Aufassung für die wahrscheinlich richtige.

Die Überzeugung darüber, dass im Inneren des Krystallkegels das im Holzschnitt 2 abgebildete verkehrte Bildchen der äusseren Objecte liegen muss, gewann ich auf folgende Art.

Ein Auge wird in der aus der histologischen Technik bekannten Weise in Celloidin eingebettet und von demselben parallele Schnitte angefertigt, deren erster das Auge tangential trifft. In einigen der folgenden Schnitte hat man näherungsweise kreisrunde Abschnitte des Auges vor sich, in deren Centrum, oder in dessen Umgebung nur die hinteren abgestutzten Enden der Krystallkegel liegen (durch das Celloidin in situ erhalten), weiter nach aussen kommt dann immer mehr und mehr vom vorderen Theile des Krystallkegels dazu; bei passender Dicke des Schnittes ist das hintere Ende desselben aber schon abgestutzt, wenn die Corneafacette des Kegels an demselben erhalten ist. An der Peripherie des Schnittes sind also nur die vordersten Theile der Facettenglieder als runde, durch ihren optischen Effect erkennbare Scheiben zu sehen.

An dem mikroskopischen Schnitte, von dem ich hier als von einem ausgewählten Beispiele sprechen will, war kein vollständiger Kegel vorhanden, da die Dicke desselben geringer war als die Länge eines Krystallkegels. Da das Auge überdies in Celloidin lag, dessen Brechungsindex ich zwischen den Werthen von 1·561 und 1·565 fand [1], konnte die Brechung an den Grenzflächen vernachlässigt werden, wenigstens soferne es sich um eine Sammelwirkung handelte. (Sie ist wohl schon durch eine Zerstreuungswirkung ersetzt.)

Richtete ich diesen Augenabschnitt gegen zwei Lichtflammen, die in einer gegenseitigen Entfernung von 85 *mm* und in einer Entfernung vom Auge = 585 *mm* aufgestellt waren, so entwarf jedes der Facettenglieder ein verkehrtes Bild. Es war nicht möglich die Entfernung desselben von den einzelnen Facetten zu messen, doch habe ich die Grösse der Bilder mit dem Mikrometer annähernd bestimmen können. Die am äusseren Rande des Augenabschnittes gelegenen Facettenquerschnitte entwerfen Bilder, deren Grösse (d. i. die Entfernung der beiden Lichtpunkte im Bilde)

0·031 *mm*

beträgt. Sie liegen eine bedeutende Strecke hinter den Facetten-

[1] Natürlich in dem Quellungszustand, in dem es im Schnitte enthalten war.

durchschnitten (im Sinne des Ganges der Lichtstrahlen) und kommen nur durch den vordersten Antheil (Cornea) des Facettengliedes zu Stande. Die dem Centrum des Augenabschnittes näher gelegenen Bilder, welche von längeren Abschnitten der Facettenglieder entworfen werden, nehmen rasch an Grösse ab; ich mass die Grössen

0·011 *mm*
0·004 „
0·002 „

Dabei rücken die Bilder, wie selbstverständlich, dem Facettenabschnitte immer näher und das letztgenannte, das 15mal so klein wie das erstgenannte ist, liegt, so weit man das beurtheilen kann, in der hinteren Begrenzungsebene des Schnittes, also in der Schnittfläche des augenscheinlich abgestuzten Krystallkegels. (Von dieser Lage überzeugt man sich besser, wenn man die gewöhnliche Beleuchtung mit Tageslicht benützt und das Bild des Fensterkreuzes beobachtet.)

Es folgen dann noch weiter nach dem Centrum des Augenabschnittes Kegeln, denen man ansieht, dass der vordere Theil, wohl auch schon der mittlere Theil fehlt, denn sie erscheinen nur mehr als kleine Kreise. Die Bilder derselben werden wieder grösser, z. B.

0·005 *mm*

und entfernen sich von dem brechenden Medium. Es ist also möglich, auch mit Ausschluss der Brechung an den kugeligen Begrenzungsflächen ein Bild im Durchschnitt eines Krystallkegels zu sehen, die Wirkung der normalen vorderen Corneafläche muss dasselbe noch etwas weiter nach vorne schieben. In welchem Antheile des Kegels es im Leben liegt, wage ich nicht mit grösserer Bestimmtheit, als das oben gethan wurde, anzugeben, aber darüber, dass es in seinem Inneren liegt, kann nach dem Vorgetragenen kein Zweifel sein und ebenso wenig, dass es wesentlich durch die Schichtung der Medien zu Stande kommt.

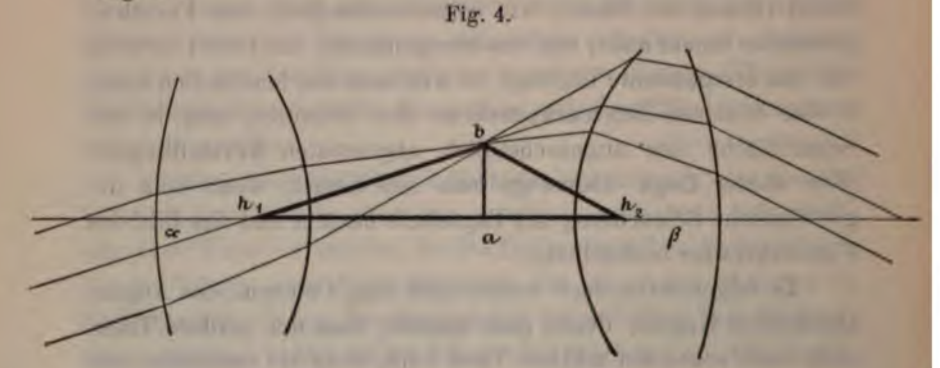
Ich brauche kaum zu erwähnen, dass die oben mitgetheilten Messungen bei der Kleinheit der Bilder keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen können, vielmehr sollten sie nur zeigen, dass die Bilder in der Richtung eines Radius des Tangen-

tialschnittes erst an Grösse ab, dann wieder zunehmen, wodurch auch schon die Variation der Bildweite illustrirt ist.

5. Dioptrische Berechnung des *Lampyris*-Auges.

Wir haben gesehen, dass ein Krystallkegel mit Einschluss der Cornea wie ein astronomisches Fernrohr wirkt, das auf unendliche Entfernung eingestellt ist. Die Ablenkung, die ein Strahl durch ein solches erleidet, ergibt sich aus Holzschnitt Fig. 4.

Fig. 4.



$$a\,b = a\,h_1 \text{ tang } \alpha = a\,h_2 \text{ tang } \beta.$$

Nennen wir die beiden Brennweiten $a\,h_1$ und $a\,h_2$, φ_1 und φ_2, so ist

$$\frac{\text{tang } \alpha}{\text{tang } \beta} = \frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \text{Const.}$$

Unter der Voraussetzung, dass die Winkel α und β klein seien, kann man

$$\frac{\text{tang } \alpha}{\text{tang } \beta} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

setzen, und erhält für die Ablenkung eines Strahles durch den Krystallkegel

$$\varphi_1 \sin \alpha = \varphi_2 \sin \beta_1 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1)$$

eine Formel, die dem Brechungsgesetze ähnlich ist, und von ihm sich dadurch unterscheidet, dass statt der Brechungsindices der beiden Medien die beiden Brennweiten eingetreten sind.

Denken wir uns nun das kugelig gekrümmte Auge von Lichtstrahlen getroffen, deren jeder (wenigstens wenn er überhaupt zur Verwerthung gelangt) in einem Krystallkegel nach dem genannten Gesetze abgelenkt wird, so lässt sich die Berechnung des Bildes, der optischen Constanten u. s. w. in ganz analoger Weise, wie bei einer kugelig gekrümmten Trennungsfläche zweier Medien ausführen. Was bei dieser Radius oder Einfallsloth ist, ist beim Insectenauge Radius des Auges oder Axe des Facettengliedes; nur liegt bei dem letzteren der gebrochene Strahl mit dem eintretenden auf derselben Seite des Einfallslothes, und müssen wir die Dicke der optisch wirkenden Schichte, das ist die Länge der Krystallkegeln vernachlässigen.

Hiernach habe ich den in Holzschnitt Fig. 4 versinnlichten Strahlengang geometrisch construirt und zwar für den Fall, dass die Winkel nicht sehr klein und

$$\frac{\operatorname{tang}\beta}{\operatorname{tang}\alpha} = 1 \cdot 5$$

ist. Man sieht, dass die Vereinigung der Strahlen in einer kaustischen Kegelfläche, ähnlich wie bei sphärischen Flächen, stattfindet.

Im Folgenden habe ich die Rechnung ganz im Anschlusse an die Berechnung der Brechung an einer Kugelfläche, welche v. Helmholtz in seiner physiologischen Optik[1] gibt, durchgeführt. Es ergeben sich, wie zu erwarten war, abgesehen von den Vorzeichen ganz analoge Formeln, ich suchte dies durch Beibehaltung der üblichen Bezeichnungen hervortreten zu lassen.

Es sei $b\,c$ (Holzschnitt 5) die Wölbung des Gesammtauges, $a\,p$ eine durch den Krümmungsmittelpunkt a derselben gehende Gerade, p ein Punkt, von dem aus ein Strahl nach c gelangt, $a\,d$ ist das Einfallsloth für diesen Strahl, der gebrochene Strahl schneide ab im Punkte q. Nach Gleichung 1 ist

$$\varphi_1 \sin p\,c\,d = \varphi_2 \sin a\,c\,q.$$

In dem Dreieck $p\,c\,a$ ist

$$\frac{\sin p\,c\,a}{\sin c\,p\,a} = \frac{a\,p}{a\,c}$$

[1] 2. Aufl. S. 60 u. ff.

und im Dreiecke $a\,c\,q$

$$\frac{\sin q\,c\,a}{\sin c\,q\,a} = \frac{a\,q}{a\,c}$$

Durch Division der ersten dieser beiden Gleichungen durch die zweite, und unter Berücksichtigung von

$$\sin p\,c\,a = \sin p\,c\,d$$

erhält man

$$\frac{\sin p\,c\,d}{\sin q\,c\,a} \cdot \frac{\sin c\,q\,a}{\sin c\,p\,a} = \frac{a\,p}{a\,q}\;.$$

Fig. 5.

Nun ist nach Gleichung 1)

$$\frac{\sin p\,c\,d}{\sin q\,c\,a} = \frac{\varphi_2}{\varphi_1}$$

und im Dreiecke $p\,c\,q$

$$\frac{\sin c\,q\,b}{\sin c\,p\,a} = \frac{c\,p}{c\,q},$$

so dass man die obige Gleichung mit Rücksicht auf $\sin c\,q\,a = \sin c\,q\,b$ auch schreiben kann:

$$\frac{\varphi_2}{\varphi_1} \cdot \frac{cp}{cq} = \frac{ap}{aq} \qquad \ldots\ldots\ldots 2)$$

Wenn die Strahlen nahe bei b das Auge treffen, so ist

$$\frac{cp}{cq} = \frac{bp}{bq}$$

und Gleichung 2) lautet

$$\frac{\varphi_2}{\varphi_1} \cdot \frac{bp}{bq} = \frac{ap}{aq} \qquad \text{.........3)}$$

Es mögen nun für die Entfernungen der beiden conjugirten Punkte q und p von dem dioptrischen Apparate einerseits und von dessen Mittelpunkte andererseits andere Zeichen eingeführt werden, die alle positiv zu rechnen sind, wenn sie von den genannten Orten nach der Richtung des einfallenden Lichtes liegen.

$$\begin{aligned} ab &= r \\ bp &= f_1 \\ bq &= -f_2 \\ ap &= g_1 \\ aq &= g_2 \end{aligned}$$

Man ersieht aus der Zeichnung:

$$\left.\begin{aligned} f_1 + r &= g_1 \\ -f_2 &= r - g_2 \end{aligned}\right\} \qquad \text{........4)}$$

Gleichung 3) führt dann zu

$$\left.\begin{aligned} \frac{\varphi_1}{f_1} + \frac{\varphi_2}{f_2} &= \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{-r} \\ \text{oder} \qquad & \\ \frac{\varphi_1}{g_2} + \frac{\varphi_2}{g_1} &= \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{r} \end{aligned}\right\} \qquad \text{.......5)}$$

Bezeichnet man, wenn $f_1 = \infty$ und $g_1 = \infty$ werden, die betreffenden Werthe von f_2 und g_2 mit grossen Buchstaben, so ergibt sich aus 5)

$$\left.\begin{aligned} F_2 &= \frac{-r\,\varphi_2}{\varphi_1 + \varphi_2} \\ G_2 &= \frac{r\,\varphi_1}{\varphi_1 + \varphi_2} \end{aligned}\right\} \qquad \text{........6)}$$

und entsprechend wenn f_2 und g_2 unendlich werden

$$\left.\begin{aligned} F_1 &= \frac{-r\varphi_1}{\varphi_1+\varphi_2} = -G_2 \\ G_1 &= \frac{r\varphi_2}{\varphi_1+\varphi_2} = -F_2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots 7)$$

Woraus folgt

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{G_2}{G_1}$$

Aus Gleichung 6) geht hervor, dass wenn

$$\varphi_1 = \varphi_2$$

ist, d. h. wenn das astronomische Fernröhrchen, das das Facettenglied ersetzen könnte, aus zwei gleichen Linsen bestünde, der zweite Brennpunkt des *Lampyris*-Auges in der Hälfte seines Radius läge, also da, wo der Brennpunkt eines Convexspiegels liegt. Nur ist das Netzhautbild ein reelles Bild. Aus den Gleichungen 7) ersieht man, dass an derselben Stelle auch der erste Brennpunkt des Auges läge.

Aus diesen beiden Gleichungen geht weiter hervor

$$r = G_1 + G_2 = -(F_1 + F_2)$$

Auch kann man durch dieselben die Werthe φ_1 und φ_2 eliminiren[1], indem auf Grund derselben die Gleichung 5 in die bekannte Formel übergeführt wird:

$$\left.\begin{aligned} \frac{F_1}{f_1} + \frac{F_2}{f_2} &= 1 \\ \frac{G_1}{g_1} + \frac{G_2}{g_2} &= 1 \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 8)$$

---

[1] Prof. V. v. Lang, dem ich die im Texte enthaltene Rechnung mittheilte, hatte die Freundlichkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, dass schon aus den Betrachtungen, die zu meiner Gleichung 1) führen, hervorgeht, dass für die in Rede stehende Strahlenbrechung die Formel gilt

$$n_1 \beta_1 \sin\alpha_1 = n_2 \beta_2 \sin\alpha_2.$$

Man könne

$$\frac{\sin\alpha_1}{\sin\alpha_2} = \frac{n_2\beta_2}{n_1\beta_1} = -\mu$$

woraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} f_1 &= \frac{F_1 f_2}{f_2 - F_2} \\ f_2 &= \frac{F_2 f_1}{f_1 - F_1} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 9)$$

Kommen, entsprechend dem oben angeführten Versuche, die Lichtstrahlen von der Seite der Retina, so wird in der Formel 5)

$$\begin{aligned} \varphi_1 &\text{ zu } \varphi_2 \\ \varphi_2 &\text{ „ } \varphi_1 \\ f_1 &\text{ „ } -f_2 \\ -f_2 &\text{ „ } f_1 \end{aligned}$$

so dass diese Formel die Gestalt annimmt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\varphi_1}{f_1} + \frac{\varphi_2}{f_2} &= \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{r} \\ \frac{\varphi_1}{g_2} + \frac{\varphi_2}{g_1} &= \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{-r} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots 10)$$

d. h. die Formel bleibt, wie bei der gewöhnlichen Brechung bestehen, nur ist das Vorzeichen des Radius zu ändern. Es liegt also das verkehrte Bildchen, das man beim umgekehrten Strahlendurchgang sieht, gerade an dem Orte, wo das normale Netzhautbild liegt, wenn der Gegenstand jedesmal in grosser Entfernung ist.

Was nun die Berechnung der Bildgrösse betrifft, so geht aus Holzschnitt 6 hervor:

$$\frac{ps}{rt} = \frac{ap}{ar} = \frac{g_1}{g_2}$$

---

setzen, woraus folgt

$$\frac{F_1}{f_1} + \frac{F_2}{f_2} = 1$$

und

$$F_1 = -\frac{r}{\mu + 1}$$

$$F_2 = \frac{\mu r}{\mu + 1}$$

Setzt man

$$ps = \beta_1$$
$$rt = \beta_2$$

so erhält man

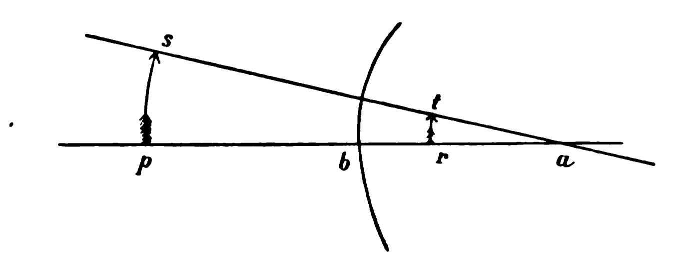
$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{g_1}{g_2}$$

und unter Berücksichtigung der Gleichungen 4) — 7)

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{g_1 - G_1}{G_2} = \frac{G_1}{g_2 - G_2}$$

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{F_1 - f_1}{F_1} = \frac{F_2}{F_2 - f_2}$$

Fig. 6.



Erwägt man, dass in Fig. 6 *rt* gegen *b* rückt, wenn *sp* sich *b* nähert, so sieht man, dass sie in *b* bei gleicher Grösse und Richtung zusammentreffen müssen.

Aus der letzten Gleichung geht nämlich hervor, dass wenn

$$\beta_1 = \beta_2$$

sein soll $f_1 = 0$ ist, d. h. die beiden Hauptpunkte liegen in der brechenden Fläche, oder mit Rücksicht auf die Verhältnisse des Insectenauges: Jedem Facettenglied entspricht ein vereinigter Hauptpunkt des Auges und die Summe dieser Hauptpunkte sind in einer Kugelfläche um den Krümmungsmittelpunkt angeordnet.

Ich will nicht verhehlen, dass die Prüfung der vorstehenden Formeln durch directe Messungen, so befriedigend sie bei meinem Schema des *Lampyris*-Auges ausgefallen ist, bei letzterem selbst Vieles zu wünschen übrig liess. Es beruht dies zweifellos

auf jener Ungenauigkeit in der Bestimmung der Lage und Grösse des Bildes, auf die ich schon wiederholt hingewiesen, auf der in der Rechnung nothwendig gewesenen Vernachlässigung der Länge der Krystallkegel, und auf den unvollkommenen Spirituspräparaten, an denen ich die Prüfüng vorgenommen habe. Erwägt man wie gross die Fehler ausfallen müssen, wenn man in jenen Formeln z. B. eine Brennweite nur um Weniges zu gross oder zu klein annimmt, so kann das nicht wundern.

Ich kann die physikalische Besprechung unseres Gegenstandes nicht verlassen, ohne die Frage zu berühren, ob es denn gerechtfertigt ist, aus dem von mir geschilderten optischen Verhalten des Facettengliedes zu schliessen, dass dasselbe nach dem Principe des Linsencylinders gebaut ist. Es hat nämlich in neuester Zeit Matthiessen[1] die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, dass ein Satz von, an einer Axe angereihten Kugelschalen, von denen jede parallele Begränzungsflächen hat, auch die Wirkung einer Sammellinse zeigt, wenn der Brechungsindex der Kugelschalen in der Richtung des Ganges der Lichtstrahlen abnimmt, und die Concavität derselben dem einfallenden Lichte zugewendet ist. Es ist diese Linsenwirkung auch dann noch vorhanden, wenn das ganze System an beiden Enden mit planen Flächen schliesst. Es bildet dann auch einen Cylinder mit Linsenwirkung. Matthiessen hat einen solchen anfertigen lassen und als Etagenlupe beschrieben.

Es frägt sich also, ob die Wirkung des Facettengliedes nicht etwa auf dem Principe der Etagenlupe beruht? Ich glaube, man muss das verneinen, denn um die Wirkung zweier Convexlinsen von so kurzer Brennweite nach diesem Principe zu erzielen, wären Differenzen im Brechungsindex der verschiedenen Schichten von einer so enormen Grösse vorauszusetzen, wie dies für die Chitinmassen verschiedener Dichtigkeit unmöglich angenommen werden kann, und wie sie weiter auch auf den ersten Blick unter dem Mikroskope gesehen werden müssten. That-

---

[1] Centralblatt f. Opt. und Mech. VII. Nr. 10 und Exner's Repertor. d. Physik. XXII. S. 333.

sächlich aber macht der hinterste Theil des Krystallkegels nicht den Eindruck von merklich geringerem Brechungsvermögen als der vordere, und entwirft, wie wir oben sahen, auch wenn er abgestutzt ist und allein wirkt noch ein sehr kleines Bildchen, wirkt also sehr stark.

Damit soll nicht gesagt sein, dass das Princip der Etagenlupe überhaupt bei Insectenaugen nicht in Anwendung steht. Matthiessen führt einige Insectenaugen an, von deren Cornea er, da sie nach den Untersuchungen Grenacher's eine Schichtung mit nach hinten gerichteter Convexität zeigen, auch vorauszusetzen ist, dass die hinteren Corneaschichten als die jüngeren von geringerem Brechungsvermögen sind, vermuthet, dass sie nach dem Principe der Etagenlupe wirke. Für das *Lampyris*-Auge allerdings bildet schon M. Schultze [1] eine Schichtung ab, welche der hier postulirten entgegengesetzt ist, d. h. deren Convexitäten nach vorne sehen. Doch mag das Princip bei vielen Thieren verwerthet sein, insbesondere in der von Matthiessen (Repert. d. Phys. 1886), S. 350 abgebildeten Modification, in welcher es eine Mischform von Linsencylinder und Etagenlupe darstellt. Es bilden nämlich da die einzelnen Schichten hyperbolische Schalen, die in Richtung der Axe dicker, an den weit über andere Schichten übergreifenden Rändern dünner sind, so dass auch hier eine Schichtung von aussen nach innen im Sinne der Zunahme des Brechungsvermögens vorhanden ist.

Ferner ist hier der Ort, darauf aufmerksam zu machen, dass man die ganze Bilderzeugung im *Lampyris*-Auge auch anders, und zwar in folgender Weise auffassen kann. Jedes Facettenglied hat sich als ein astronomisches Fernrohr herausgestellt. Es entwirft also jedes derselben ein aufrechtes Bild auf der Netzhaut. Falls, wie wir annahmen (ob mit Recht dürften genauere Untersuchungen an frischem Material vielleicht entscheiden lassen), das Fernrohr auf unendlich eingestellt ist, d. h. die austretenden homocentrischen Strahlen parallel verlaufen, wird das Bild, wo immer man es auf einem Schirm auffinge, bei der Kleinheit des Querschnittes eines solchen Strahlencylinders gegenüber den Dimensionen des Bildes immerhin ziemlich scharf sein. Diese aufrechten Netzhaut-

[1] L. c. Taf. II, Fig. 27.

bilder der einzelnen Facettenglieder decken sich aber in der Art, dass laut Abbildung 3 und 4 der Taf. II ungefähr dreissig Netzhautbilder für jeden Punkt des abzubildenden Gegenstandes übereinander liegen. Für einen zweiten Punkt desselben sind es wieder dreissig andere, oder je nach der Entfernung vom ersten Punkte nur theilweise andere Facettenglieder, deren aufrechte Bilder das definitive Netzhautbild zusammensetzen. Diese dreissig Bilder sind — abgesehen von den Änderungen der optischen Constanten an der Peripherie des Auges und von anderweitigen kleinen Abweichungen — congruent, und unterscheiden sich nur durch die Lage ihrer Begrenzung, indem die mehr rechts gelegenen Facettenglieder noch Theile des Objectes enthalten, welche in diesem mehr rechts liegen, die nach links gelegenen mehr von den linksseitigen Antheilen des Objectes. Man kann desshalb zur Charakterisirung dieser Art der Bilder, und zum Unterschied des definitiven Netzhautbildes von den einzelnen dasselbe zusammensetzenden Bildern der Facetten, ein in der geschilderten Art entstandenes Bild ein Summationsbild nennen.

---

6. Folgerungen, betreffend die Functionsweise des Insectenauges im Allgemeinen.

Dass unser Leuchtkäferchen ein aufrechtes Netzhautbild hat und mit diesem sieht, wird nach dem Vorstehenden wohl nicht mehr bezweifelt werden, auch die Art, wie dieses Bild zu Stande kommt, darf, abgesehen von nebensächlicheren Umständen, als erkannt betrachtet werden, doch drängt sich jetzt die Frage auf, ob diese Art Netzhautbilder für alle Facettenaugen angenommen werden soll.

Zunächst ist klar, dass zum Zustandekommen des Summationsbildes eine durchsichtige Masse zwischen den hinteren Enden der Krystallkegeln und der Retina liegen muss; dies ist beim *Lampyris*-Auge der Fall, trifft auch für viele andere zusammengesetzte Augen zu; die älteren Arbeiten sprechen von einem Glaskörper des Insectenauges in Analogie zu dem des Wirbelthierauges. Doch gibt es auch zahlreiche Insecten, bei welchen dieser Glaskörperraum, abgesehen von einem durchsichtigen Faden, welcher Krystallkegel und Netzhautelement

verbindet, mit schwarzem Pigmente erfüllt ist. (Vergl. z. B. Grenacher's Untersuchungen, Taf. VIII, Fig. 81.) Hier ist eine Entstehung des Summationsbildes unmöglich, weil von jedem Krystallkegel eben nur in einer Richtung das Licht zur Netzhaut gelangen kann.

Diese doch recht nennenswerthe Verschiedenheit in der Functionsweise zweier im Übrigen so ähnlich gebauter Organe, nöthigt immerhin nach einer Vermittlung der Gegensätze zu suchen, und so mag es gestattet sein, folgende Hypothese auszusprechen. Wir wissen, dass das Pigment der Froschretina (und auch anderer Wirbelthiere) bei Belichtung des Auges zwischen die Stäbchen vorgeschoben wird, so dass es da, in grosser Menge angehäuft, die einzelnen Netzhautelemente von einander scheidet. Im Dunkeln zieht es sich gegen die Choreoidea zurück, dass die Netzhaut fast ganz frei von demselben wird. Ich vermuthe nun, dass bei den Insecten ein ähnlicher Vorgang an den Krystallkegeln stattfindet, und dass das Pigment die Helligkeit des Netzhautbildes gleichsam regulirt. In meinem Präparate des *Lampyris*-Auges — die Thiere wurden des Nachts gefangen — ist das Pigment aus der Glaskörperschichte zurückgezogen, es war dem Bedürfnisse entsprechend die grösstmögliche Helligkeit des Netzhautbildes erzielt, indem die aus allen dreissig Kegeln stammenden Strahlen sich an einem Punkte vereinigen konnten. Wäre das Thier im hellen Sonnenscheine gesessen, ehe es getödtet wurde, so würde das Pigment vielleicht in die mit Pg II bezeichnete Schichte der Fig. 2, Taf. I, hineinreichen, ja sie vielleicht so stark durchsetzen, dass nur eine von der Spitze des Krystallkegels zum Retinaelement verlaufende Strecke frei bliebe, in Analogie zu mancher Abbildung von Insectenaugen. Es wäre dann von dem Bildpunkte alles Licht abgehalten, mit Ausnahme des durch das eine Facettenglied einfallende, das Netzhautbild wäre in seiner Helligkeit bedeutend herabgesetzt.[1]

---

[1] Ich habe oben angeführt, dass ich das Netzhautbild bei ertränkten Rosenkäfern schöner fand, als bei frischen. Da ich erstere in einer undurchsichtigen, mit Deckel versehenen Dose getödtet hatte, und es bekanntlich recht lange dauert, bis ein Insect im Wasser erstickt, so wäre es möglich, dass das bessere Netzhautbild auf dem Ausschluss des Lichtes vor dem Tode beruht habe.

Zwischen diesen beiden Extremen könnten Mittelstufen existiren und so eine Regulirung der Intensität des Netzhautbildes bewirkt werden, wie bei den Wirbelthieren eine solche durch die Iris bewirkt wird.

Wenn also der Glaskörperraum z. B. von *Melolontha vulgaris* dicht mit Pigment erfüllt gefunden wird (Grenacher l. c.), so möchte ich vorläufig noch nicht daraus folgern, dass bei der grossen Ähnlichkeit des optischen Baues dieses Auges und dem des Leuchtkäferchens es sich die Natur gleichsam entgehen liess, auf so leichte Weise die Helligkeit des Netzhautbildes zu verdreissigfachen, halte es vielmehr für möglich, dass wenn dieser Maikäfer bei seinem nächtlichen Hochzeitsfluge gefangen und getödtet worden wäre, das Bild der Pigmentvertheilung anders aussehen würde.[1]

Diese Vermuthungen werden sich übrigens bei günstigen Objecten und günstiger Jahreszeit leicht bestätigen oder widerlegen lassen.

Ich bin, wie man sieht, weit davon entfernt, das für das *Lampyris*-Auge gefundene Princip der Bilderzeugung mit Gewalt auf alle zusammengesetzten Augen ausdehnen zu wollen, glaube aber doch, dass man sich nun umsehen müsse, auf welche Formen von Augen dasselbe noch anwendbar ist, und ob man nicht auf Grund derselben einiges Licht in manche bisher ganz dunkle anatomische Verhältnisse bringen kann.

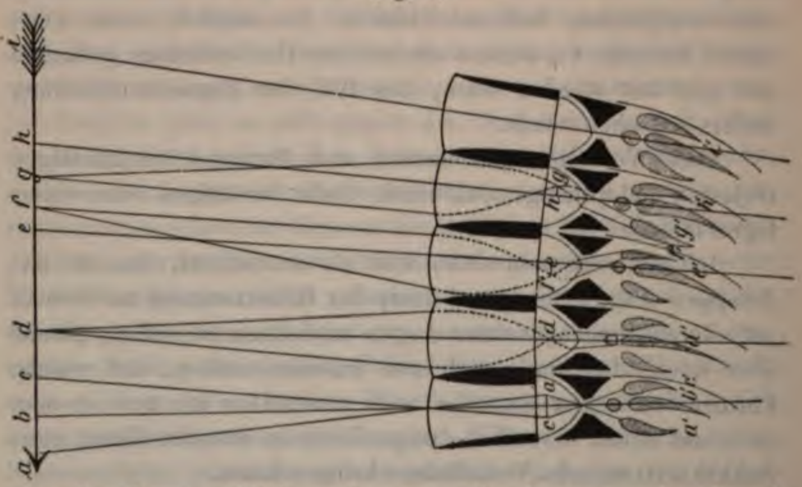
Da sind vor Allem die aconen und pseudaconen Augen (nach Grenacher's Nomenclatur), bei welchen die Zellen der Retinula so nahe an dem dioptrischen Apparate liegen, ausserdem die „Stäbchen" der Retinulazellen eine solche Stellung haben, dass man sich kaum vorstellen kann, es werde das Bild eines Objectpunktes durch mehr wie einen, vielleicht eben noch durch die benachbarten sechs — also durch sieben — Facettenglieder entworfen. Dabei ist die Retinula von grossem Querschnitt, besteht aus gewöhnlich sieben Zellen mit den dazu-

---

[1] Vergl. auch die Abbildung, welche Claparède (Zeitschr. f. wiss. Zoologie X, Taf. XII, Fig. 4) vom Auge der *Sphynx Euphorbiae* gibt, bei welchem auch das Pigment nur ein wenig zurückgezogen zu werden braucht, um die Verhältnisse wie bei *Lampyris* herzustellen.

gehörigen sieben Stäbchen, und ist von dem dioptrischen Theile des Facettengliedes durch Pigment getrennt, so dass nur durch eine ganz enge Öffnung in demselben Licht zur Retinula gelangen kann, dieses aber dann stark divergiren muss, soll es die seitlichen Zellen der Retinula überhaupt erreichen. Ich habe in Holzschnitt 7 eine halb schematische Zeichnung einer Anzahl solcher Facettenglieder von einer Kammücke *(Ctenophora flaveolata)* wiedergegeben, indem ich eines der von Grenacher in seinen „Untersuchungen" Taf. VII, Fig. 46, abgebildeten Facettenglieder

Fig. 7.



in seinen hauptsächlichsten Contouren durchpauste und mehrmals nebeneinander stellte. Man sieht die vorne gewölbten Corneafacetten, die, von ziemlicher Dicke, durch Pigmentlagen von einander getrennt sind, und an welche sich, unten einen stumpfen Kegel bildend, die Krystallkegelzellen anschliessen. Die Contouren und Kerne dieser Zellen (es sind vier vorhanden) habe ich nicht gezeichnet. Nun kommt abermals eine Pigmentlage, welche, den Kegelspitzen entsprechend, je eine kleine Öffnung hat, und darauf folgt die Retinula aus je sieben Zellen bestehend. Die Stäbchen je dreier Zellen sind halb perspectivisch als langgestreckte palmettenartige Figuren zu sehen, ein viertes Stäbchen erscheint nur in der Verkürzung als rundlicher Querschnitt. Die Zellgrenzen habe ich nicht gezeichnet, wissen wir doch aus Grenacher's gerade in dieser Beziehung besonders hervor-

ragenden Arbeiten, dass jedes der Stäbchen ein Theil der empfindenden Netzhautzelle ist, dass es sich also anscheinend darum handelt, zunächst diesen stark lichtbrechenden Stäbchen, dem einzigen constanten Elemente in den Augen sowohl der Gliederthiere als der Wirbelthiere, das Licht zuzuführen.

Ich gestehe, dass ich, als ich diese und ähnliche Abbildungen das erste Mal sah, rathlos vor denselben gestanden bin, ja man wird fast verleitet, zur bekämpften Theorie von den vielen verkehrten Bildchen zurückzukehren, wenn es nicht zu sinnlos wäre, anzunehmen, dass ein Netzhautbild durch nur sieben Retinalelemente percipirt, für das Thier von irgend einem Nutzen wäre. Ganz anders gestalten sich die Dinge, wenn man voraussetzt, dass der dioptrische Apparat jedes Facettengliedes, wie beim *Lampyris*-Auge als astronomisches Fernrohr wirkt; ob das nun gerade auf Unendlich eingestellt ist oder nicht, darauf kommt es hier gar nicht so genau an. Dann entsteht auch hier ein aufrechtes Bild im Gesammtauge, wie dies die Zeichnung wohl ohne Weiteres klar macht. Es werden jetzt wieder zwei benachbarte Stäbchen *(a', b, c'...)* im Allgemeinen von Strahlen getroffen, die von benachbarten Stellen des Objectes ausgehen, auch wenn die beiden Stäbchen verschiedenen Facettengliedern angehören *(f', g')*. Man versteht jetzt, warum die Stäbchen so weit auseinander liegen und warum sie die eigenthümliche Krümmung haben, man versteht die kleine Lücke im Pigmente u. s. w. Ich mache darauf aufmerksam, dass es gar nicht darauf ankommt, ob die optische Wirkung nach dem Principe des Linsencylinders, der Etagenlupe, oder, da es sehr stark gewölbte Corneafacetten gibt, durch Brechung ganz oder theilweise zu Stande kommt, ob an der Spitze der Krystallkegelzellen eine Brechung oder etwa in ihrer Nähe eine totale Reflexion stattfindet, wenn nur der Verlauf der Strahlen ein ähnlicher ist, wie bei *Lampyris*.

Das Auge dieses letzteren würde sich also vom Mückenauge dadurch unterscheiden, dass es eine grössere Anzahl von Facettengliedern zur Entwerfung eines Bildpunktes verwendet, und dass weiter jedes Facettenglied bei der Mücke noch mehrere Localzeichen zu liefern vermag, entsprechend der Multiplicität seiner Retinula. Die Mücke würde hiernach schärfer sehen, als das

Leuchtkäferchen, aber hiezu mehr Licht bedürfen, was mit dem, was wir vom Leben dieser Thiere wissen, gut stimmt. Es ist klar, dass bei einem gegebenen Krümmungshalbmesser der Gesammtcornea die Retina um so weiter nach rückwärts rücken muss, je mehr Facettenglieder sich nach den Principien der Summationsbilder an der Bilderzeugung eines Punktes betheiligen sollen, dass dann aber der Platz für die Retinaelemente immer mehr reducirt wird.

Es mag darin ein Schlüssel zum physiologischen Verständnisse des Verschmelzens der Retinalelemente liegen, das bei vielen eukonen Augen gefunden wird. Grenacher hat ja gezeigt, dass die „Stäbchen" des Mückenauges bei anderen Thieren zu einem soliden Stab, dem „Rhabdom" vereinigt gefunden werden.

Ist das Bild des *Lampyris*-Auges, wie ich gezeigt habe, ein dioptrisches Bild, dann drängt sich auch wieder die Frage nach der Accommodation des Insectenauges in den Vordergrund. Nähert sich der Gegenstand dem Auge, so rückt das Bild, im Gegensatze zum Wirbelthierauge, nach vorne. Ich mass diese Verschiebung in einem Falle. Sie betrug 0·092 *mm*, wenn der Gegenstand aus der Entfernung von 810 *mm* in die von 1·2 *mm* gebracht wurde. Um den Gegenstand so nahe zu bringen, benutzte ich den Kunstgriff, von demselben durch den Abbe'schen Beleuchtungsapparat ein Bild zu entwerfen; dieses fungirte als abzubildender Gegenstand. Die Messungen sind aus den oben angeführten Gründen nur approximativ, doch zeigen sie zur Genüge die Grössenordnung der Verschiebung, um die es sich bei diesem Auge handelt. Man wird wohl kaum zweifeln, dass das herumfliegende *Lampyris*-Männchen mit dem Auge das im Grase sitzende leuchtende Weibchen sucht, dass es also diesen Lichtpunkt mit näherungsweise auf unendlich eingestelltem Auge sieht, ob es aber auch noch deutliche Bilder von 1·2 *mm* entfernten Objecten bekommt, mag wohl fraglich erscheinen, ebenso ob überhaupt eine Accommodation vorhanden ist. Die Dicke der Netzhaut ist, wie Fig. 2 zeigt, nicht ganz unbedeutend, wir wissen nicht, ob im Innern dieser Netzhaut noch eine dünne Schichte als empfindliche

Schichte anzunehmen ist. Wenn die Retina in ihrer ganzen Dicke erregbar wäre, so würde das allerdings, soweit man diess nach unseren heutigen Kenntnissen beurtheilen kann, die Distinctionsfähigkeit im Ganzen schwächen, doch wäre die Accommodation dadurch innerhalb gewisser Grenzen wenigstens überflüssig. Das Netzhautbild könnte um circa 0·04 *mm* seine Entfernung von der Cornea ändern und läge immer noch in der Netzhaut.

Grenacher hat neuerdings die genetische Verwandtschaft der beiden Augentypen einer Discussion unterzogen, des zusammengesetzten und des einfachen, nach dem Typus des Wirbelthierauges gebauten, Stemmas.

In der That man findet bei verwandten Thieren, ja an einund demselben Kopfe nebeneinander die zwei Augenformen, das eine Auge sieht mit verkehrtem, das andere mit aufrechtem Netzhautbilde. Wo ist da das Bindeglied, nach dem wir doch stets zu suchen pflegen, wie kann überhaupt ein Bindeglied zwischen einem aufrechten und einem verkehrten Bilde, zwischen dem Bilde einer Lupe und dem Summationsbilde vieler astronomischer Fernrohre aufzufinden sein.

Ich will zum Schlusse hierüber noch ein paar Worte vom optischen Standpunkte sagen, um so mehr als mich meine Betrachtungen zu wesentlich demselben Resultate geführt haben, das Grenacher auf Grund seiner morphologischen Untersuchungen gefunden hat.

Eine warzenartige Verdickung der Cuticula mit einer oder einigen darunterliegenden Sinneszellen, die im Stande sind Ätherbewegungen als solche, oder nach ihrer durch ein schwarzes Pigment bewirkten Umwandlung in Wärmebewegung, zu Nervenerregung umzusetzen, kann wohl in den rohesten Zügen als Urauge betrachtet werden. Solche Uraugen sehen wir auch noch heute bei niederen Thieren. Sie sind bei gegebener Stellung im Stande Hell und Dunkel, sowie die Richtung zu unterscheiden. Ein im Wasser schwimmendes Thier wird durch dasselbe erkennen können, nach welcher Richtung die leuchtende Oberfläche liegt.

Nun sind zwei Arten der Vervollkommnung dieses einfachsten Sehapparates möglich. Erstens die Verdickung der Cuticula (auch die Linse des Menschen entwickelt sich noch aus dem äusseren Keimblatt) nimmt immer mehr die Gestalt einer optischen Linse an, und die Sinneszellen nähern sich der Brennweite derselben. Schon bei der einfachsten warzenartigen Verdickung wird im Allgemeinen die in der Axe derselben gelegene Sinneszelle, dann die intensivste Erregung erleiden, wenn diese Axe der Sonne zugekehrt war, es war also da schon ein Beginn der Localisirung vorhanden, wenn überhaupt mehrere Sinneszellen im Urauge angenommen werden. Denken wir uns diese Zelle allmählig vervielfältigt und gegen die Brennweite der Linse rücken, so wird, da der von der Sonne stammende Lichtkegel in immer intensiveren Partien von den Sinneszellen aufgefangen wird, die Localisirungsfähigkeit stetig zunehmen, und wir gelangen so ohne Sprung — und darauf kommt es hier ja ausschliesslich an — bei ebenso stetig zunehmendem Werthe des Organes für seinen Träger zu den einfachen aber hoch entwickelten Augen der Spinnen u. dgl., sowie der Wirbelthiere. Die Sinneszellen breiten sich in grosser Anzahl in der Brennebene der brechenden Medien also in einer nach vorne concaven Fläche aus und empfangen das verkehrte Bild.

Zweitens kann sich das Urauge durch Multiplication vervollkommnen und so zum zusammengesetzten Auge werden. Das Thier, das ein Urauge besitzt, bekommt in einem gegebenen Momente nur Nachricht darüber, ob in der Richtung, welche der Axe und deren Umgebung entspricht, helle Objecte sind, will es über eine andere Richtung Erfahrungen einziehen, so muss es den Körper wenden. Soll das Thier zu gleicher Zeit über mehrere Richtungen orientirt werden, so müssen sich mehrere Augen entwickelt haben, deren Axen divergiren. Zwei solcher Augen geben dann in ihrer vereinten Wirkung schon den ersten Anfang eines aufrechten Bildes. Je grösser die Anzahl dieser primitiven Augen geworden ist, desto vollkommenere Localisirung ist möglich. So entstehen, wieder ohne Sprung, die zahlreichen radiär angeordneten Facettenglieder des zusammengesetzten Auges, von denen jedes noch die ursprünglichen Elemente birgt. Bei der Kleinheit der Cuticularlinsen wird die Quantität des in ein Auge

dringenden Lichtes eine geringe sein, es bilden sich Elemente in den vorhandenen Zellen, welche deren Brechungsindex erhöhen und dadurch eine möglichst vollkommene Concentration dieser Lichtbündelchen an den Sinneszellen bewirken. Denken wir uns in Holzschnitt 7 hätten sich die brechenden Medien soweit vervollkommt, dass die z. B. von *d* ausgehenden Strahlen an der Spitze der Krystallkegelzellen vereinigt werden. Dann würde von diesem Vereinigungspunkte ein Strahlenkegel auf die in der Zeichnung angedeuteten Sinneszellen fallen, so dass diese alle näherungsweise gleich stark erregt werden. Würde der dioptrische Apparat allmählig stärker werden, so dass der Vereinigungspunkt in den Krystallkegel hinein und in denselben nach vorne rückte, so wird der Spitzenwinkel des austretenden Strahlenkegels immer kleiner, in Folge dessen die central gelegene Zelle *d'* am stärksten, die benachbarten weniger stark erregt werden; dafür träfen diese letzteren jetzt eine grössere Anzahl von Strahlen, die von einem *d* (des Pfeiles) benachbarten Punkte ausgehen, was früher nicht, oder doch nicht in dem Masse der Fall war. Da hierdurch die Leistungsfähigkeit des Auges stetig wächst, so ist diese Entwickelung möglich, und kann so lange fortschreiten bis die in der genannten Figur gezeichnete Stellung des Vereinigungspunktes erreicht ist, d. h. bis aus dem dioptrischen Apparate des Urauges ein astronomisches Fernrohr geworden ist.

So kann man sich den Typus des Mückenauges (Fig. 7) entstanden denken. Die aufrechten Bilder desselben sind von sehr geringer Helligkeit. Soll diese Helligkeit steigen, so kann das stetig dadurch geschehen, dass sich die Retinula von den brechenden Medien mehr und mehr entfernt, also das Auge den Typus des *Lampyris*-Auges annimmt. Nun können viele Facettenglieder zur Bilderzeugung eines Punktes beitragen.

Erwägt man, dass der zu einem Facettengliede gehörige nervöse Zellcomplex, der Sehstab Max Schultze's, bei vielen Thieren eine dem Krystallkegel nahe liegende Anschwellung, dann durch einen dünnen Verbindungsfaden von dieser getrennt, eine zweite auf eine grössere Strecke ausgedehnte Anschwellung trägt, dass die erstere die Lage der Retina im Mückenauge, die letztere die Lage der Retina im *Lampyris*-Auge hat, so liegt die

Vermuthung nicht zu ferne, dass diese Thiere nach beiden Arten zu sehen vermögen. Falls sich die oben aufgestellte Hypothese, dass das Pigment des zusammengesetzten Auges in ähnlicher Weise wandert, wie das des Wirbelthierauges bestätigt, müsste man glauben, dass diese mit den genannten Sehstäben versehenen Thiere bei Überfluss an Licht mit den der Cornea näher gelegenen Anschwellungen sehen, während die weitere Ausbreitung des durch diese Anschwellungen hindurchgegangenen Lichtes durch Pigment verhindert wäre; bei Lichtmangel könnte sich das Pigment zurückziehen, und die Summationsbilder treten in Action. Bei der geringen Lichtintensität würden die Erregungen der peripheren Anschwellungen keine merklichen Störungen bedingen.

Tafel-Erklärung.

Fig. 1. Das Netzhautbild, welches das *Lampyris*-Auge von einem Pfeile entwirft. Letzterer ist in seiner Form über das nach dem Mikroskope entworfene Netzhautbild gezeichnet. Dasselbe ist verwaschen und mit einem Lichtschimmer umgeben. Seine bedeutende Unvollkommenheit beruht darauf, dass das Auge schon Monate lang in Alkohol aufbewahrt worden war. Die Länge des Bildes betrug 0·24 *mm*.

Fig. 2. Meridionalschnitt durch den peripheren Theil eines *Lampyris*-Auges.

K. Krystallkegel.

Pg II. Eine Lage radiär gestellter Zellen, wahrscheinlich mit den Pigmentzellen 2. Ordnung Grenacher's identisch, doch hier pigmentlos. Sie entspricht dem Glaskörper des Wirbelthierauges.

R. Vordere Fläche der Netzhaut.

R. P. Retinale Pigmentschichte.

o. Ausbreitung der aus dem dahinter liegenden Ganglion opticum ausstrahlenden Bündeln von Sehnervenfasern.

Das Präparat war durch Alkohol gehärtet, in Celloidin geschnitten, und mit Saffranin gefärbt. Vergrösserung der Zeichnung 163.

Fig. 3—6 zeigt die optischen Querschnitte der aus den Krystallkegeln des *Lampyris*-Auges austretenden dünnen Strahlenbündel (beziehungsweise ihrer Verlängerungen), wenn als beleuchtendes Object ein heller Punkt in Verwendung steht. Fig. 3 entspricht einer Einstellung des

Fig. 1.

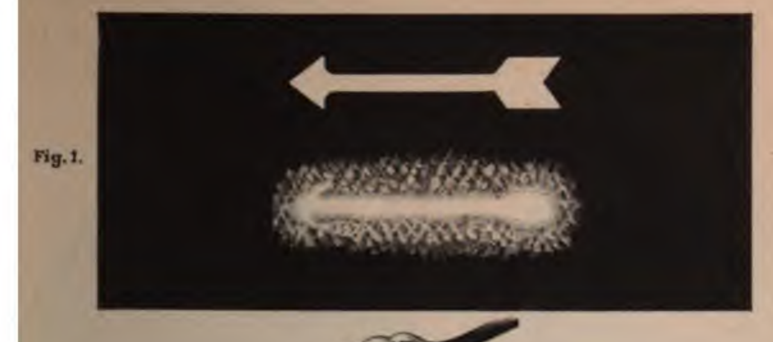
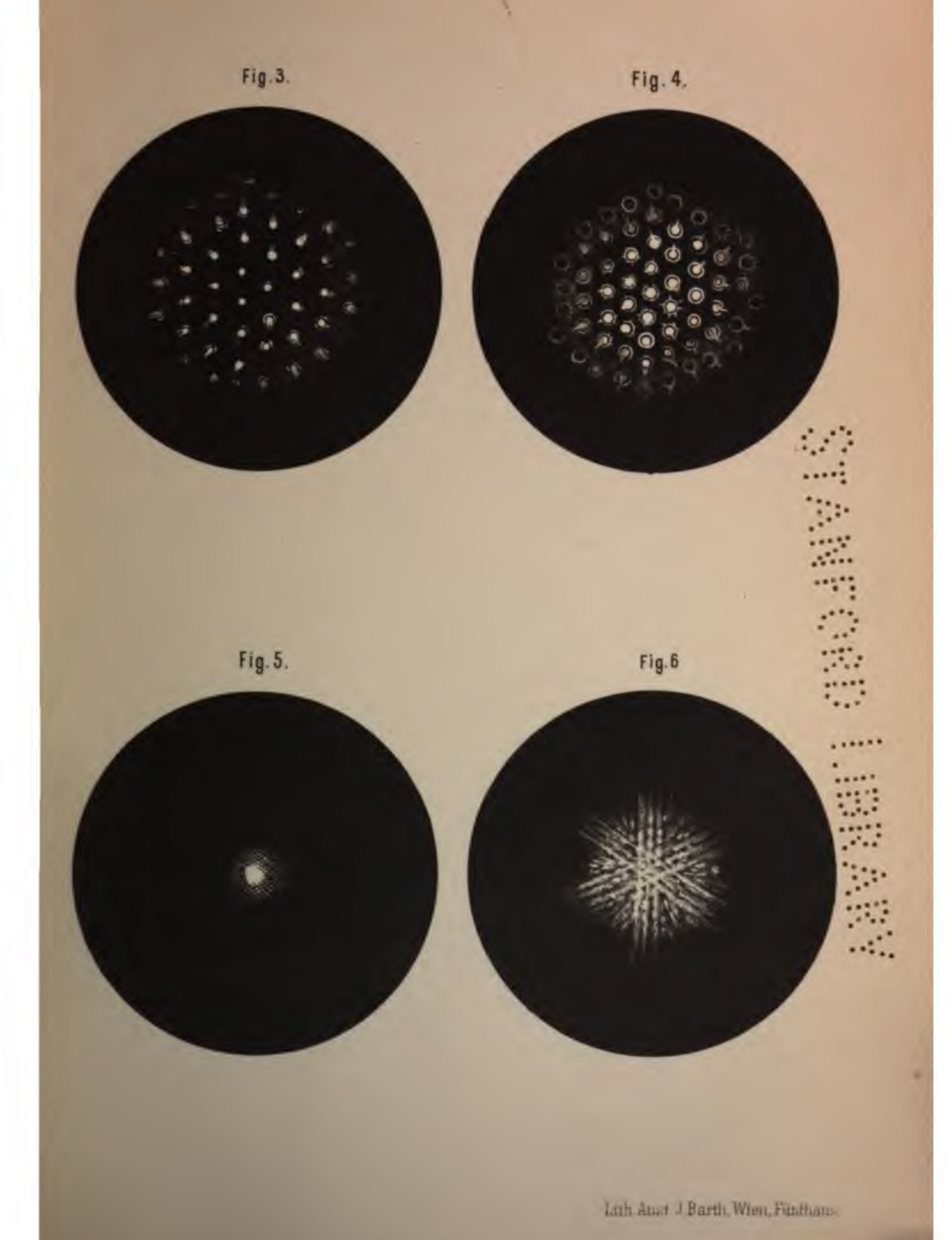


Fig 2.



Lith Anst. J. Barth, Wien, Fünfhaus.





Lith. Anst. J. Barth, Wien, Fünfhaus.

Mikroskopes, bei welcher die Focalebene desselben vor den Spitzen der Krystallkegel liegt; Fig. 4 entspricht näherungsweise der Ebene der Krystallkegelspitzen. Man sieht, dass die Strahlenbündel von der Einstellung der Fig. 3 nach der Einstellung der Fig. 4 convergiren; sie vereinigen sich schliesslich in der Ebene, der die Fig. 5 angehört, und welche näherungsweise der Netzhautebene entspricht, sie enthält das Bild des Lichtpunktes Fig. 5.

Verschiebt man die Focalebene des Mikroskopes noch weiter nach hinten, so geht der Lichtpunkt in den Zerstreuungskreis der Fig. 6 über. Alle diese vier Figuren zeigen Diffractionserscheinungen, welche insbesondere in der letzten die Gestalt eines schönen dreistrahligen Sterns annehmen.

V. SITZUNG VOM 14. FEBRUAR 1889.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine in der Torpedofabrik in Fiume ausgeführte Arbeit: „Über den Ausfluss stark verdichteter Luft", von Prof. Dr. P. Salcher und John Whitehead.

Das c. M. Herr Prof. F. Lippich in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über die Bestimmung von magnetischen Momenten, Horizontalintensitäten und Stromstärken nach absolutem Masse".

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: „Über einige Derivate des Cyanamids", von A. Smolka und A. Friedreich.

Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Graz übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn D. Wiegmann ausgeführte Untersuchung: „Uber das Morphin".

Der Secretär legt eine von Frau Katharina Kudelka in Linz übermittelte Abhandlung aus dem Nachlasse ihres verstorbenen Gatten, des Herrn Prof. Dr. J. Kudelka, unter dem Titel: „Endgiltige Feststellung der Polarisationsebene" vor.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Bohuslaw Brauner, Adjunct und Privatdocent an der k. k. böhmischen Universität in Prag, vor, mit der Aufschrift: „Über eine Anomalie des periodischen Systems."

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht eine im zoologischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Dr. R. v. Schaub: „Über marine Hydrachniden nebst einigen Bemerkungen über *Midea* (Bruz.).“

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über den Durchgang von Elektricität durch sehr schlechte Leiter,“ von Hugo Koller.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

International Polar Expedition, Report on the Proceedings of the United States Expedition to Lady Franklin Bay, Grinnell Land. Vol. I. (With 4 Plates, 6 Maps and Charts, 11 Illustrations in the Text.) By Adolphus W. Greely. Washington 1888; 4°.

VI. SITZUNG VOM 21. FEBRUAR 1889.

Der Vorsitzende theilt mit, dass der Secretär der Classe verhindert ist, in der heutigen Sitzung zu erscheinen.

Erschienen ist das Heft VIII—X (October—December 1888) des 97. Bandes, Abtheilung I der Sitzungsberichte.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering übersendet eine im physiologischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von Dr. Franz Hillebrand ausgeführte Arbeit: „Über die specifischen Helligkeiten der Farben. Beiträge zur Psychologie der Gesichtsempfindungen".

Folgende versiegelte Schreiben werden behufs Wahrung der Priorität vorgelegt:

1. Von Herrn Johann L. Schuster in Wien, mit der Aufschrift: „Versuch einer Classification einbasig verknoteter concreter Linien".
2. Von Herrn Franz Müller in Siegenfeld (Nied. Österr.), mit der Aufschrift: „Hilfsmittel zur Verbreitung nützlicher Kenntnisse".

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht folgende Abhandlungen:

1. „Theorie der cyklischen Projectivitäten", von Prof. Adolf Ameseder an der k. k. technischen Hochschule in Graz.
2. „Zum Normalenproblem der Ellipse", von Herrn Karl Lauermann, Lehrer an der Bürgerschule in Grulich.

Das w. M. Herr Prof. Dr. v. Lang überreicht eine Abhandlung von W. Müller-Erzbach in Bremen, unter dem Titel: „Das Gesetz der Abnahme der Adsorptionskraft bei zunehmender Dicke der adsorbirten Schichten.“

Herr Dr. Robert Schram, Docent an der Universität Wien und prov. Leiter des k. k. Gradmessungsbureau, überreicht eine Abhandlung: „Reductionstafeln für den Oppolzer'schen Finsterniss-Canon zum Übergang auf die Ginzel'schen empirischen Correctionen.“

Über die specifische Helligkeit der Farben,

Beiträge zur Psychologie der Gesichtsempfindungen

von

Dr. **Franz Hillebrand**

mit Vorbemerkungen von E. Hering.

(Mit 1 Tafel und 2 Textfiguren.)

Aus dem physiologischen Institute der deutschen Universität zu Prag.

Vorbemerkungen.

Die Empfindung Grau ist zugleich weisslich und schwärzlich; wenn ein Grau weisslicher wird, so wird es zugleich heller, nimmt seine Schwärzlichkeit zu, so wird es zugleich dunkler; das Verhältniss zwischen dem Weissen und Schwarzen in einem Grau bestimmt seine Helligkeit oder Dunkelheit. Ein Grau, in welchem das Weisse und Schwarze sich beiläufig das Gleichgewicht halten, die Weisslichkeit also der Schwärzlichkeit ungefähr gleich ist, gilt uns als ein mittleres Grau.

Wird ein Grau, ohne dass das Verhältniss zwischen seiner Weisslichkeit und Schwärzlichkeit sich ändert, mehr und mehr farbig, so zeigt sich je nach der Art des Grau, der Art der Farbe und dem Grade der Deutlichkeit (d. i. der subjectiven Sättigung) der Farbe bald eine Zunahme bald eine Abnahme, im besonderen Falle auch ein Gleichbleiben der Helligkeit, beziehungsweise Dunkelheit der Empfindung. Es fragt sich nun, ob es hiebei ganz gleichgiltig ist, in welche Farbe das Grau abwandelt, ob in Roth, Grün, Gelb oder Blau, und ob also der erhellende, beziehungsweise verdunkelnde Einfluss, den das zunehmende Hervortreten der Farbe auf die Helligkeit haben kann, von der

Art der Farbe unabhängig ist oder nicht. Ich war anfangs geneigt, das erstere anzunehmen[1], habe mich aber, wie ich andern Orts[2] schon kurz erwähnt habe, durch Untersuchungen, deren Methoden in der vorliegenden Abhandlung auseinandergesetzt sind, davon überzeugt, dass unter den erwähnten Umständen die Art der Farbe von wesentlichem Einflusse auf das Heller- oder Dunklerwerden der Empfindung ist.

Denken wir uns z. B. ein mittleres Grau, ohne Änderung des Verhältnisses zwischen seinem Weiss und Schwarz, einmal ins Gelbe, ein andermal ins Blaue abgewandelt, so erscheint das so entstehende Graugelb heller, das Graublau dunkler als das anfängliche farblose Grau, und beides um so mehr, je mehr das Gelb beziehungsweise Blau aus dem Grau hervortritt. Analog verhält es sich mit Roth und Grün, nur ist hier der erhellende beziehungsweise verdunkelnde Einfluss der Farbe nicht so gross, wie bei Gelb und Blau. Diesen Thatsachen hat der Verfasser der vorliegenden Abhandlung dadurch Ausdruck gegeben, dass er den verschiedenen Farben eine verschiedene specifische Helligkeit zuschreibt. Nach meiner Ansicht ordnen sich die sechs Grundempfindungen nach ihrer Helligkeit beziehungsweise Dunkelheit in folgender Reihe: Weiss, Gelb, Roth, Grün, Blau, Schwarz. Hiebei ist jede dieser Grundempfindungen oder Farben (im weiteren Sinne dieses Wortes) als möglichst rein gedacht, d. h. möglichst frei von jeder merklichen Spur eines Abwandelns nach einer oder mehreren von den übrigen Grundempfindungen.

Denken wir uns die ganze Reihe der farblosen Empfindungen vom reinsten (dunkelsten) Schwarz bis zum reinsten (hellsten) Weiss, so würden die ganz rein gedachten farbigen Grundempfindungen nicht die gleiche Helligkeit haben, wie das in der Mitte jener Reihe stehende mittlere Grau (wie ich dies früher annahm), sondern Roth würde heller und Gelb noch heller, Grün dunkler und Blau noch dunkler sein, als jenes mittlere Grau, und es müsste, theoretisch genommen, für jede der absolut rein gedachten farbigen Grundempfindungen in jener Reihe der farb-

---

[1] Grundzüge einer Theorie des Farbensinns. §. 40. Diese Sitzber. LXIX. Bd. 1874. S. 179.

[2] Pflüger's Archiv für Physiol. Bd. XL 1886. S. 18 u. 19.

losen Empfindungen ein Grau geben, welches die gleiche Helligkeit beziehungsweise Dunkelheit hat, wie die bezügliche farbige Grundempfindung. Im Übrigen würden alle theoretischen Betrachtungen, welche ich seinerzeit in Bezug auf die Helligkeit beziehungsweise Dunkelheit farbiger Empfindungen angestellt habe, auch jetzt noch anwendbar sein.

Alles Gesagte hat zur Voraussetzung, dass Schwarz eine Empfindung ist. Denjenigen, welche dies nicht gelten lassen, sondern dem Schwarz auch in psychologischer und psychophysischer Hinsicht jene „rein negative Bedeutung" zuschreiben, welche demselben in physikalischer Hinsicht zukommt, ebenso denjenigen, welche meinen, „dass es gar keinen Sinn hat zu fragen, ob das Schwarz eine besondere Empfindung oder Empfindungslosigkeit sei", fehlt eine Vorbedingung für das unmittelbare Verständniss des oben Gesagten. Denn es genügt dazu nicht einmal, den Satz, dass Schwarz eine Empfindung ist, sei es als thatsächlich richtig, sei es als eine blosse Annahme gelten zu lassen, sondern man muss sich auch gewöhnt haben, diese Annahme bei der Analyse der Gesichtsempfindungen überall mit einzurechnen, und muss sich die tiefgreifenden Consequenzen desselben einigermassen klar gemacht haben.

Eine Übereinstimmung mit mir in Betreff der von mir versuchten Analyse der Gesichtsempfindungen bedeutet an sich noch nicht die Zustimmung zur Theorie der Gegenfarben überhaupt. Dagegen war diese Übereinstimmung die unerlässliche Vorbedingung zur Untersuchung der specifischen Helligkeit der Grundempfindungen, wie sie Herr Dr. Hillebrand durchgeführt hat. Allerdings ist derselbe schliesslich auch zu dem Ergebniss gekommen, dass die von ihm untersuchten Thatsachen mit der Young'schen Theorie in Widerspruch, mit der Theorie der Gegenfarben aber durchaus vereinbar sind; ich möchte jedoch das Hauptgewicht nicht in dieses Endergebniss, sondern in die vom Verfasser beschriebenen Thatsachen und Methoden gelegt wissen, deren Werth von allen Theorien unabhängig ist.

Bei der Bezugnahme auf meine Theorie hat der Verfasser jene Fassung derselben zu Grunde gelegt, welche ich in meinen „Mittheilungen zur Lehre vom Lichtsinne" gewählt habe. Hiernach liesse sich die psychophysische Sehsubstanz ansehen als ein

Gemisch dreier qualitativ verschiedener Substanzen, welche — in übrigens sehr verschiedenem Masse des Antheils — die Sehsubstanz zusammensetzen.

Ich habe jedoch schon damals angedeutet,[1] dass ich der Theorie nur in Rücksicht auf eine grössere Anschaulichkeit diese Fassung gegeben habe, und dass ich es im Grunde für richtiger halte, zu sagen, die psychophysische Sehsubstanz sei qualitativ verschiedener Arten der Dissimilirung (*D*) und Assimilirung (*A*) fähig, und jede dieser unendlich mannigfaltigen Arten der *D* und *A* lasse sich unter Annahme dreier Hauptarten der *D* und *A* in je drei Componenten zerlegt denken, deren jede einer dieser drei Hauptarten entspricht. Wie es für die Meisten anschaulicher sein dürfte, wenn gesagt wird, jede Gesichtsempfindung lasse sich aus gewissen Grund- oder Elementarempfindungen in bestimmten Mischungsverhältniss zusammengesetzt denken, als wenn gesagt wird, sie nehme in der geordneten dreidimensionalen Mannigfaltigkeit der Gesichtsempfindungen einen, in Bezug auf drei bestimmte Empfindungsreihen bestimmten Ort ein: so dürfte es auch anschaulicher sein, wenn die Sehsubstanz als ein Gemisch dreier Sondersubstanzen aufgefasst wird, deren jede in zwei qualitativ entgegengesetzten Weisen ($D > A$ und $A > D$) veränderungsfähig ist, als wenn man sagt, die Mannigfaltigkeit der Zustände der Sehsubstanz sei eine dreidimensionale.

I. Die Frage nach der „Intensität" der Gesichtsempfindungen.

Die vorliegende Untersuchung soll einen Beitrag zur Analyse der Gesichtsempfindungen liefern. Ich verstehe hier und in der Folge unter Empfindung immer Empfindungsinhalt, was ich eigens erwähne, da die Sprache auch die psychischen Acte des Empfindens mit diesem Namen bezeichnet.

Ausserdem sei bemerkt, dass sowohl die physikalischen als die physiologischen Antecedentien einer Empfindung vom Umfang dieses Begriffes streng auszuschliessen sind, und dass demgemäss die Eigenschaften dieser nicht auf die Empfindungsphänomene übertragen werden dürfen, was besonders im Hinblick auf

[1] „Zur Lehre vom Lichtsinne", §. 42.

deren Einfachheit oder Zusammensetzung beachtet werden muss.

Dass Empfindungen überhaupt analysirbar sind, das heisst, dass sie aufweisbare Bestandtheile haben, scheint zwar schon desshalb unbestreitbar, weil die Sinnesphysiologie thatsächlich solche Analysen wiederholt vollzogen hat, ist aber trotzdem von Philosophen und philosophirenden Naturforschern hie und da bezweifelt worden; ja selbst solche, die die Möglichkeit einer Analyse zugeben, glauben, indem sie mit Recht an der Einheit der Empfindung festhalten, in Folge einer Verwechslung auch die Einfachheit derselben behaupten zu müssen. Wundt z. B., der ausdrücklich von „Bestandtheilen der reinen Empfindung“[1] spricht, und ihr demgemäss „gewisse Eigenschaften, in welchen der Grund ihrer Unterscheidung von andern Empfindungsgebieten liegen muss“,[2] zuschreibt, nimmt gleichwohl keinen Anstand sie als diejenigen Zustände unseres Bewusstseins zu bezeichnen, „welche sich nicht in einfachere Bestandtheile zerlegen lassen“.[3]

Mancher trägt vielleicht Bedenken, ob die Begriffe Ganzes und Theil auch auf Verhältnisse, wie die, welche zwischen einem Farbenphänomen und seiner Helligkeit, oder zwischen einer Übergangsfarbe (Zwischenfarbe) und denjenigen Grundfarben bestehen, die sie vermittelt, Anwendung finden; und in der That ist diese Verallgemeinerung des Begriffes Theil durchaus nicht allgemein üblich.[4] Dennoch scheint es mir berechtigt, überall von einem theilbaren Phänomen zu sprechen, wo Abstraction möglich ist, gleichgiltig ob das, wovon abstrahirt wird, auch in der Wirklichkeit fehlen kann, wie dies bei den Theilen eines Collectivums oder den endlichen Theilen eines Continuums der Fall ist, oder nicht; kurz überall dort, wo es sich um ein Moment handelt, das variabel ist oder doch als variabel gedacht werden kann. Es scheint aber willkürlich das Verhältniss von physischen oder collectiven Theilen zum Typus der Theilverhältnisse über-

[1] Physiol. Psych. I. S. 273.

[2] A. a. O. S. 272.

[3] A. a. O. S. 271.

[4] Doch gebraucht bereits Stumpf den Ausdruck in ähnlicher Weise, wenn er von „psychologischen Theilen“ spricht. Vgl. Stumpf, „Über den psychologischen Ursprung der Raumvorstellung“, Leipzig 1878, §§. 5 und 6.

haupt zu machen. Dies thut u. a. v. Kries, wenn er fordert, man möge ihm in den sogenannten Zwischen- oder Mischfarben (Orange, Violet) die Elemente, aus denen sie zusammengesetzt sind, einzeln aufzeigen. Meint er damit, sie müssten räumlich unterscheidbar sein, so verfällt er in den eben gerügten Fehler.

Doch nicht allein die Verkennung der Vielfältigkeit der Theilverhältnisse führte zu diesem Irrthum, sondern auch häufig die grössere Schwierigkeit der Analyse. So schloss z. B. v. Kries aus der angeblichen Unmöglichkeit eine Gesichtsempfindung so in Theile zu zerlegen, wie es mit einem Accord in Bezug auf die ihn constituirenden Töne gelingt, auf die Einfachheit der Gesichtsempfindungen.[1] Er hat, indem er so argumentirt, besonders die Phänomene der Zwischenfarben im Auge. Doch halte ich weder die Thatsache, von der v. Kries ausgeht, für erwiesen, noch den Schluss, den er aus ihr zieht, für zwingend. Das letztere nicht, weil die Unterschiede in der Übung, die bei Mehrklängen vorhandenen Begleiterscheinungen (so die Schwebungen, die besonderen Gefühle für die einzelnen harmonischen Intervalle und Intervallcomplexe etc.) und schliesslich der höhere Sättigungsgrad[2] der in der Musik verwendeten Mehrklänge die grössere Leichtigkeit mancher derartigen Analyse genugsam erklärt. Aber auch die Thatsache, auf die sich v. Kries bezieht, besteht in Wirklichkeit nicht. Einerseits nämlich finden wir, dass Maler und solche, die sich viel mit Lichtmischungsversuchen abgegeben haben, es in der Analyse von Farben in der That zu einem hohen Grade von Fertigkeit bringen — und dies muss ich behaupten, trotzdem v. Kries das Gegentheil versichert —, andererseits ist die Fähigkeit Mehrklänge zu analysiren eine viel beschränktere als v. Kries anzunehmen scheint. Bei disharmonischen Accorden oder in Fällen, wo die Klänge im Verhältniss zu den gleichzeitigen Geräuschen einen geringen Antheil am akustischen Gesammtphänomen haben, wird die Analyse für den weniger Geübten schwer und oft unmöglich.

---

[1] v. Kries „Die Gesichtsempfindungen und ihre Analyse" in du Bois-Reymond's Archiv Jahrg. 1882. Suppl. Bd. S. 41.

[2] Unter Sättigung von Gehörsphänomenen wird hier das Verhältniss der Klänge zu den gleichzeitigen Geräuschen verstanden.

Was wir hier über das Verhältniss der Grundfarben zu den Zwischenfarben bemerkt haben, lässt sich in ähnlicher Weise auch auf die Beziehung, in welcher die Helligkeit eines Farbenphänomens zu diesem selbst steht, anwenden, wenn auch dieses Verhältniss wieder ein ganz anderes ist als das erstgenannte.

Die Analyse ist hier ohne Zweifel noch viel schwieriger; doch werden wir später sehen, wie der grosse Mangel an Übung durch geeignete, die Abstraction fördernde Mittel wenigstens theilweise ersetzt werden kann. An solchen, die sich mit der Reproduction von Gemälden durch Kupfer- oder Stahlstich befassen, erkennen wir übrigens deutlich, dass auch die Trennung der Helligkeit von der Qualität im engeren Sinne durch gehörige Übung bis zu einem hohen Grade von Sicherheit und Genauigkeit vorschreiten kann.

Macht man aber in der früher angedeuteten Weise die Möglichkeit der Abstraction zum positiven Kriterium [1] für das Bestehen von Theilen, so fallen von vornherein alle jene Analysen weg, die sich bloss auf die Mehrseitigkeit der causalen Antecedentien stützen. Obwohl dieser Satz ziemlich selbstverständlich ist, ist doch in der Sinnesphysiologie vielfach gegen ihn gefehlt worden. Hering hat auf diesen Fehler wiederholt und nachdrücklich hingewiesen.

Was speciell die Gesichtsempfindungen betrifft, so haben wohl alle diejenigen, welche überhaupt Bestandtheile gelten lassen, Qualität, Ort und etwas Drittes unterschieden, das die einen als Intensität, die andern als Helligkeit bezeichnen, während wieder andere beide Termini promiscue darauf anwenden. Der Qualität nach scheidet man die Gesichtsempfindungen wieder in Farbenempfindungen im engeren Sinne (Roth, Grün, Blau, Gelb und die Zwischenfarben) und farblose Empfindungen (Weiss, Grau, Schwarz). Das Verhältniss, in welchem beide vereinigt vorkommen, bestimmt die sogenannte Sättigung. Eine Farbenempfindung ist um so weniger gesättigt, je mehr in ihr die Empfindung von Weiss, Grau oder Schwarz dominirt; der

---

[1] „Zum positiven Kriterium", weil die Fähigkeit zu abstrahiren zwar das Vorhandensein von Theilen, nicht aber der Mangel dieser Fähigkeit im einzelnen Falle die Einfachheit des Phaenomenes beweist.

Sättigungsgrad hängt somit nicht allein von der Menge des einem homogenen Lichte beigemischten weissen Lichtes ab: denn einmal ist auch eine durch monochromatisches Licht erzeugte Empfindung mehr oder weniger weisslich; dann aber kann eine Farbenempfindung auch durch das in ihr enthaltene Schwarz, dem ja kein objectives Licht entspricht, an Sättigung verlieren. Daraus geht hervor, dass der Begriff der Sättigung durch die physikalische Ursache überhaupt nicht definirt werden kann, wie dies noch manche thun.

Da wir uns im Folgenden hauptsächlich mit den Helligkeitsverhältnissen der Farben zu befassen haben werden, ist es nothwendig, auf den Begriff der Helligkeit etwas näher einzugehen, und sein Verhältniss zu einer etwa zu statuirenden Intensität kennen zu lernen. Wir werden also zunächst fragen, ob ausser der Helligkeit noch eine Intensität anzunehmen sei, und im Falle es ein einziger Theil der Empfindung ist, der mit beiden Namen bezeichnet wird, welcher derselben ihm mit Recht zukommt.

Unter Intensität versteht man nach der Ansicht von Helmholtz — und diese ist wohl die unter den Physiologen am weitesten verbreitete — diejenige variable Eigenschaft der Lichtempfindung, welche — gleiche Erregbarkeit vorausgesetzt — von der lebendigen Kraft (bei den farbigen Empfindungen im engeren Sinne überdies auch von der Schwingungsdauer) der Ätherbewegung abhängig ist. Die Qualität eines jeden Farbeneindruckes hängt nach ihm von drei veränderlichen Grössen ab,[1] von der Lichtstärke, dem Farbentone und seinem Sättigungsgrade; Lichtstärke (Intensität) und Helligkeit identificirt Helmholtz vollkommen.[2]

Sehen wir zunächst davon ab, dass die Bestimmung, die Helmholtz gibt, keine descriptive, das ist durch Analyse des Phänomens gewonnene ist, ja dass sie nicht einmal als

---

[1] Helmholtz, Phys. Opt. S. 281. Besser hiesse es wohl „die Qualität setzt sich zusammen", denn von einer Abhängigkeit im eigentlichen Sinne kann hier, wo es sich um die Theile der Empfindung und nicht um deren Ursachen handelt, nicht die Rede sein.

[2] Vergl. Wissensch. Vortr. „Die neueren Fortschritte in der Theorie des Sehens." 2. Vortr. „Die Gesichtsempfindungen." Hier spricht er geradezu von „Helligkeit oder Lichtstärke".

genetische Bestimmung richtig ist, da, wie Hering gezeigt hat, die erwähnten drei Variablen der Lichtempfindung nicht in der Weise Functionen der drei Variablen des objectiven Lichtes sind, dass der Farbenton nur von der Wellenlänge, die Sättigung nur von der Menge des objectiv beigemischten weissen Lichtes, die „Intensität" der Empfindung nur von der Amplitude abhängig wäre[1], so fällt doch das Element der Empfindung, welches Helmholtz in der angedeuteten Weise zu charakterisiren sucht, mit dem zusammen, welches wir Helligkeit nennen. (Die Fälle, in denen Intensität etwas Anderes zu bedeuten scheint, werden wir später untersuchen. In der Mehrzahl der Fälle jedoch werden wir kaum auf Widerspruch stossen, denn dass z. B. in der schwarz-weissen Empfindungsreihe das was der Eine heller, der Andere intensiver nennt, der Sache nach Eins sei, scheint klar.)

Es fragt sich nur ob dieses Element als Helligkeit oder als Intensität bezeichnet werden müsse. Man könnte dagegen freilich einwenden, das sei ein blosser Streit um Worte, und in der That hat v. Kries, wie wir bald sehen werden, in einem ähnlichen Fall, in der Frage nämlich, ob Schwarz eine Empfindung sei oder nicht, jede weitere Untersuchung durch diesen Einwand als überflüssig und unfruchtbar abzuthun geglaubt, wesshalb es gestattet sein mag, hier ein paar Worte über richtige und unrichtige Benennungen einzufügen.

Indem man ein Ding mit einem allgemeinen Namen benennt, ordnet man es in eine Classe ein, die durch eine Reihe von bestimmten Merkmalen charakterisirt ist, und schreibt somit dem Dinge diese Merkmale zu. Die blosse Benennung involvirt also bereits eine Reihe von Urtheilen, und je nachdem diese richtig oder falsch sind, ist es auch die Benennung. Daher ist es nicht gleichgiltig, ob man ein Ding so oder anders nennt, sofern nicht der Name ein individueller ist. In unserer Frage werden wir also zu untersuchen haben, ob die Merkmale des Begriffes der Intensität, wie er sich auf anderen Gebieten findet, auch im Gebiete der Gesichtsempfindungen angetroffen werden. Unter jenen Merkmalen findet sich nun Eines, über das, wie ich glaube, kein Zweifel bestehen kann: überall nämlich, wo Intensität vor-

[1] Vergl. Hering's Schrift: „Über Newton's Gesetz der Farbenmischung" im naturw. Jahrb. „Lotos." Bd. VIII. §. 34.

handen ist, führt die allmälige Abnahme derselben zum völligen Verschwinden des specifischen Phänomenes, dem sie zukommt. So führt das allmälige Nachlassen der Intensität eines Druckes zum Aufhören der Druckempfindung, die Abnahme der Schallintensität zum gänzlichen Wegfall des Gehörsphänomenes u. s. w.

Blicken wir hingegen auf dasjenige, was man als Intensität der Lichtempfindung bezeichnet, so finden wir hier nichts Ähnliches. Wird diese sogenannte Intensität immer mehr und mehr geschwächt, so geht das Phänomen schliesslich in Schwarz über, nicht aber in Nichts.

Vielleicht wendet man dagegen ein, auch das Abnehmen der Schallintensität führe nicht zur absoluten Stille, immer blieben leise subjective Geräusche übrig; es gehe aber nicht an, auch den Phänomenen des Gehörs die Intensität abzusprechen. Wir können diese Consequenz nicht zugeben. Richtig ist vielleicht, dass man gar nie völlig frei von jeder Gehörsempfindung ist; sicher aber würde, wenn jene Änderung noch weiter geführt werden könnte, absolute Stille eintreten. Ganz anders bei den Farbenempfindungen. Je mehr jene geschwächt werden, desto mehr macht sich ein anderer positiver Inhalt (das Schwarz) geltend und nimmt sozusagen den von der Farbe verlassenen Platz ein; und so wenig als wir in dem Falle, wo Roth durch Orange in Gelb übergeht, behaupten werden, die Empfindung habe an Intensität abgenommen, so wenig werden wir dies sagen dürfen, wenn Roth durch Braun in Schwarz übergeht, wie bereits Hering im §. 21 seiner Lehre vom Lichtsinne in überzeugender Weise ausgeführt hat. Man hat also mit Unrecht eine qualitative [1] Änderung für eine Änderung der Intensität gehalten.

Diese Beweisführung macht allerdings eine Voraussetzung, die nicht allgemein zugestanden wird, die Voraussetzung nämlich, dass Schwarz eine positive Empfindung, d. h. überhaupt eine Empfindung sei. Die Meinungen sind hier getheilt: während Helmholtz und Hering Schwarz ebenso für eine Empfindung halten wie Grau und Weiss, versichern z. B. Fechner und Fick auf's Bestimmteste, sie fänden den Vorgang der Verdunkelung

[1] „Qualitativ" hier im weiteren Sinne genommen, in welchem Qualität auch die Helligkeit als Theil einschliesst.

einer weissen Fläche durchaus demjenigen analog, wo ein Klang allmälig in vollständige Stille übergehe; das Wort Schwarz bedeute nichts Anderes als Abwesenheit jeder Lichtempfindung. Doch hat bereits Helmholtz darauf hingewiesen, dass ein Fleck unseres Gesichtsfeldes, von welchem kein Licht in unser Auge fällt, schwarz erscheint, während für die Objecte hinter unserem Rücken jede Empfindung mangelt; dass somit zwischen Schwarz und Mangel jeder Gesichtsempfindung wohl unterschieden werden müsse.[1]

Es ist ohne Zweifel merkwürdig, dass über eine Frage Streit entstehen kann, die sich — wie man glauben sollte — durch die unmittelbare Beobachtung sofort erledigen liesse. Die Thatsache, dass dies nicht der Fall ist, hat in neuester Zeit v. Kries[2] dazu geführt, die „subjective Methode", wie er sie nennt, d. i. die Methode der directen Beobachtung für untauglich zu halten. Wenn, so meint er, die vorliegende Frage auf diesem Wege zu entscheiden wäre, so müsste längst Einigkeit bestehen; nun ist es aber Thatsache, dass zwei so geübte Beobachter wie Hering und Fick durchaus entgegengesetzter Ansicht sind: also liegt es an der Methode, wenn hier noch keine definitive Entscheidung herbeigeführt werden konnte. Aber v. Kries geht noch weiter. Nicht nur sei eine Entscheidung der vorliegenden Frage vermittels blosser aufmerksamer Beobachtung unmöglich, sie sei sogar ganz überflüssig. „Wie uns «zu Muthe ist»", so sagt v. Kries, „wenn wir an einer Stelle unseres Gesichtsfeldes schwarz sehen, das wissen wir ja; ob man das so oder so nennen will, ist ganz gleichgiltig. Die Frage gewinnt einen bestimmten Sinn erst, sobald man auf die terminalen Vorgänge recurrirt."[3] Ich brauche dagegen nur auf das hinzuweisen, was ich früher über den richtigen Gebrauch von Namen bemerkt habe. Aus der obigen Betrachtung begreift sich auch, wie über die Benennung eines der unmittelbaren Erfahrung zugänglichen Phänomens Meinungsverschiedenheiten entstehen können, dadurch nämlich, dass gewisse Merkmale der durch den Namen bezeichneten Classe übersehen, unwesentliche für wesentliche gehalten werden u. s. w.

---

[1] Vergl. Phys. Opt. S. 281.

[2] v. Kries, „Die Gesichtsempfindungen und ihre Ana[illegible]band von Dubois Archiv. Jahrgang. 1882, S. 37 ff.

[3] Ibid. S. 39.

Es darf also aus der Uneinigkeit, die hier zwischen Hering und Fick besteht, kein Schluss auf die Untauglichkeit der Methode gezogen werden.

Übrigens lehrt ein Blick auf die Geschichte der Philosophie, dass wiederholt Wahrheiten angezweifelt worden sind, die mindestens ebenso unmittelbar einleuchten, wie der positive Charakter des Schwarz. So ist der Satz des Widerspruches mehrmals angezweifelt, ja geradezu geleugnet worden (Epikur, Hegel), und doch halten wir mit Recht daran fest, dass seine Wahrheit eines Beweises weder fähig noch bedürftig sei. Oder sollten wir daraus, dass manche ihn geleugnet haben, schliessen dürfen, dass sich über seine Wahrheit unmittelbar nichts entscheiden lasse, mit anderen Worten seine Evidenz in Abrede stellen und damit jede Erkenntniss von vornherein für unmöglich erklären? Ich bin überzeugt, dass v. Kries diesen Schluss nicht wird gelten lassen, und doch wäre er ebenso berechtigt wie der auf die Untauglichkeit der „subjectiven Methode."

Aber auch darin kann ich v. Kries nicht beipflichten, dass man auf die terminalen Vorgänge recurriren müsse, um der Frage nach dem Schwarz einen bestimmten Sinn zu geben. Die physiologische Untersuchung einer Sinnesempfindung muss mit der psychologischen Analyse des Phänomens anheben.[1] Man muss vorerst wissen, welcher Art das Phänomen ist, ehe man an die Untersuchung seiner Ursachen gehen kann, und ganz besonders hier, wo die letzteren ohnehin nur hypothetisch sind und die Berechtigung zu ihrer Annahme zusammenfällt mit ihrer Tauglichkeit zur Erklärung der Erscheinung, wird es darauf ankommen zuerst diese zu charakterisiren. Die Verkennung dieses Verhältnisses führt v. Kries so weit, dass er sogar die Frage, ob eine gewisse Reihe von Empfindungen eine qualitative oder eine intensive Reihe sei, nur durch die Untersuchung der terminalen Vorgänge entschieden wissen will. Dort, wo wir — wie bei den Gehörsphänomenen — Qualität und Intensität sicher und genau zu scheiden vermeinen, ist es nach v. Kries' Meinung die Erfahrung, dass gewissen Veränderungen in der Empfindung quantitative Änderungen des objectiven Erregers entsprechen,

[1] Vergl. Hering, „Lehre vom Lichtsinn", S. 51.

die uns jene Änderungen als intensive bezeichnen und von andern scheiden lässt, die wir dann als von qualitativen Änderungen des Erregers bewirkt auch als qualitativ bezeichnen.[1] Wir würden, meint er, jene Scheidung gar nicht machen, wenn uns jede Belehrung über die objectiven Ursachen fehlte; ja, wenn die Qualität eines Tones nicht von der Schwingungszahl, sondern von der Amplitude abhinge, beziehungsweise sich mit der grösseren oder geringeren Bewegung des tönenden Körpers oder dessen Entfernung vom Ohre änderte, würden wir wahrscheinlich dasjenige als Intensität des Tones bezeichnen, was wir jetzt seine Qualität nennen und umgekehrt. Wir hätten demnach so lange kein Recht in den Empfindungen selbst qualitative von intensiven Veränderungen zu scheiden, als wir nicht über die Änderungen in den terminalen Vorgängen Kenntniss besitzen.

Kein Psychologe wird dieser Argumentation beipflichten können. Vor Allem ist nicht allein die Intensität, sondern auch die Qualität eines Tones von einem Momente bestimmt, dessen Änderungen als quantitative zu bezeichnen sind, nämlich von der Schwingungszahl. Müssten wir da nicht nach Kries die Tonleiter für eine Intensitätsreihe halten? — Soll man ferner wirklich glauben, dass ein der äusseren Ursachen Unkundiger den Begriff von Qualität und Intensität nicht bilden könne? Man darf vielmehr behaupten, dass er in der Bildung dieser Begriffe durch die Kenntniss der äusseren Ursachen in keiner Weise unterstützt wird. Denn da er von den äusseren Ursachen keine eigentliche Vorstellung hat, sondern sie nur als Hypothese zur Erklärung der Gesetzmässigkeit des Empfindungsverlaufes annimmt, so kann er ihnen auch keine Eigenschaften zuschreiben, die er nicht in gleicher oder analoger Weise im Bereich seiner Vorstellungen findet. Gesetzt, er schriebe dem physikalischen Vorgange oder dem terminalen Processe eine Qualität im eigentlichen Sinne zu, woher anders soll er diesen Begriff nehmen, als von der phänomenalen Qualität? Versteht er aber unter Qualität etwa die Art der Bewegung (des Schallmediums, des Lichtäthers u. dergl.), so hat er auch diesen Begriff nur von den Phänomenen der Bewegung. Würden

[1] L. c. p. 37.

ihm seine **Empfindungen** nicht die Begriffe der Qualität, der Intensität u. s. w. liefern, so hätte er sie überhaupt nicht, könnte sie also auch nicht auf die Ursachen der Empfindungen übertragen. Er kann freilich der Ursache einer bestimmten einzelnen Empfindung Momente zuschreiben, die sich in der letzteren nicht vorfinden; dann muss er aber den Begriff doch entweder von anderen Empfindungen abstrahirt oder nach Analogie zu dort abstrahirten Elementen gebildet haben.

Wollte v. **Kries** also auch den Gesichtsempfindungen Qualität und Intensität absprechen, so müsste er doch zugeben, dass diese Momente in einem andern **Phänomen** unterschieden und so auf die Ursachen der Gesichtsempfindungen über tragen werden (wofür übrigens jeder Grund fehlt). Wie aber kommt es dann, dass wir sie in dem andern Phänomen unterscheiden?

Und warum gerade in jenem andern und nicht, falls sie überhaupt vorhanden sind, gleich in den Gesichtsempfindungen selbst? In Wahrheit stammt somit jene Scheidung zwischen Qualität und Intensität nicht von unserer Kenntniss der äusseren Ursachen, noch aus irgend einer andern ausserhalb des Bereiches der Empfindungen gelegenen Quelle, denen wir Qualität und Intensität beilegen.

Wir finden also, das Gesagte zusammenfassend, bis jetzt in den Farbenemfindungen drei Bestandtheile: Ton, Sättigung und Qualität des farblosen Empfindungsantheiles, welch' letztere mit der Helligkeit des farblosen Empfindungsantheiles zusammenfällt.

Sind aber die Helligkeitsunterschiede, wie sie sich im Continuum der farblosen Empfindungen vorfinden, **keine Unterschiede der Intensität**, so ist damit noch nicht erwiesen, dass es Intensitätsunterschiede im Gebiete der Gesichtsempfindungen überhaupt nicht gibt. Vielmehr kann gefragt werden, ob die Änderungen, welche eine Farbenempfindung durchläuft, wenn die objective Lichtstärke von Null bis zum erreichbaren Maximum gesteigert wird, durch die blosse Annahme der drei genannten Elemente (Ton, Sättigung und Qualität oder Helligkeit des farblosen Theiles der Empfindung) ausreichend beschrieben werden können.

Beim Minimum objectiver Intensität erscheint bekanntlich jedes Pigment im sonst hellen Gesichtsfelde Schwarz, beim Maximum entweder Weiss oder doch angenähert Weiss. Von letzterem Falle, in welchem sich die Farbe nicht ganz verliert, dürfen wir hier absehen; ebenso von den Änderungen des Tones, die die meisten Farben erleiden, wenn die Lichtstärke allmälig erhöht wird. Wir betrachten vielmehr jene einfachen und thatsächlich vorkommenden Fälle, in welchen die Farbe ihren Ton behält und schliesslich in Weiss übergeht. Die Empfindung macht alsdann zwei Reihen von Veränderungen durch, nämlich:

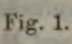
1. Eine Änderung der Sättigung. Im Beginne, sowie am Ende ist sie, wenn der Ausdruck erlaubt ist, absolut ungesättigt, d. h. sie enthält gar keine Farbe im engeren Sinn, sondern nur farblose Empfindung. In irgend einem mittleren Theil des Verlaufes liegt das Minimum des farblosen Empfindungsantheiles, somit das Maximum der Sättigung.

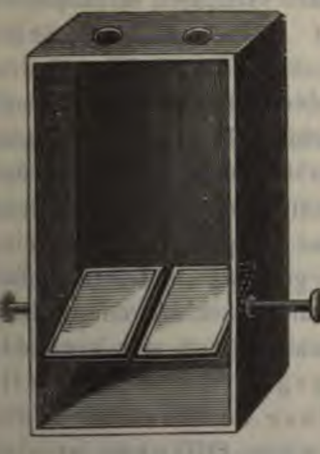
2. Eine Änderung der Weisslichkeit (und somit Helligkeit) des farblosen Antheils der Empfindung. Dieselbe ist im Beginne minimal und erreicht ihr Maximum am Ende des Verlaufes.

Beide Reihen von Veränderungen in einer ganz bestimmten Weise mit einander verknüpft, stellen die Änderungen einer Farbenempfindung dar, welche durch continuirliche Steigerung der objectiven Intensität erzeugt werden. Man erkennt leicht, dass nicht jedes Element der ersten Reihe von Veränderungen mit jedem Element der zweiten verbunden auftritt, sondern nur immer je Eines der ersten mit Einem der zweiten; so ist z. B. das Maximum der Sättigung weder mit dem Maximum noch mit dem Minimum von Weisslichkeit des farblosen Antheiles der Empfindung verbunden, sondern mit einem mittleren Grade von Weisslichkeit u. s. w. Während also durch Combination zweier Mannigfaltigkeiten erster Ordnung eine Mannigfaltigkeit zweiter Ordnung entstehen kann, entsteht in unserem Falle nur wieder eine Mannigfaltigkeit erster Ordnung. Mit anderen Worten: Die Reihe von Empfindungen, welche durch die Änderung der Amplitude bei gleichbleibender Wellenlänge verursacht wird, stellt nicht die Gesammtheit der möglichen Empfindungen da
gewisser Farbenton gemeinsam ist.

Wer diese Thatsache ausser Acht lässt, wird, wenn ihm ein Farbenphänomen unterkommt, das er trotz der Gleichheit des Farbentones in jener Reihe nicht vorfindet, leicht versucht sein, einen Unterschied anzunehmen, der auf Rechnung der „Intensität" im Sinne eines von der Helligkeit verschiedenen Elementes der Empfindung zu setzen wäre, während er in Wahrheit nur auf einer bestimmten Combination von Sättigung und Weisslichkeit beruht, die in der Reihe der durch Variirung der objectiven Intensität erzeugten Empfindungen eben nicht verwirklicht ist.

Dies gilt unter Anderem von einer Classe von Empfindungen, die wir mit dem Namen Braun bezeichnen. Der Farbenton dieser Empfindungen variirt zwischen Gelb und Roth; je nachdem er sich dem ersteren oder dem letzteren mehr nähert, sprechen wir von Gelbbraun oder von Rothbraun. Zwischen beiden liegt ein Braun, dessen Ton ein mittleres Orange ist. Ihnen allen ist gemeinsam ein relativ hoher Grad von Sättigung (bedeutende relative Grösse des farbigen Antheiles) und eine geringe Helligkeit (bedeutende Dunkelheit) des farblosen Empfindungsantheiles (niedriger Grad von Weisslichkeit, relativ hoher Grad von Schwärzlichkeit). Man kann sich nun leicht überzeugen, dass, wenn man die objective Intensität eines Spectral- oder Pigmentlichtes von entsprechendem Farbentone bei Ausschluss jeden Contrastes beliebig schwächt, die Empfindung eines derart farbenkräftigen Braun nie erzeugt wird, dass also auf diesem Wege durchaus nicht die ganze Mannigfaltigkeit möglicher Empfindungen zu Stande gebracht werden kann, denen nichts als der Farbenton gemeinsam ist.


Fig. 1.



Zur Demonstration dieser Thatsache hat Herr Prof. Hering einen einfachen und sehr instructiven Apparat hergestellt.

Durch einen parallelepipedischen Kasten gehen zwei unabhängig von einander drehbare horizontale Axen, die in einer Geraden liegen, wie dies oben-

stehende Zeichnung klar macht. Auf jeder der beiden Axen liegt eine Metallplatte, die zur Aufnahme einer matten Pigmentfläche dient. (Die letztere wird sorgfältig auf eine Glastafel aufgezogen um allfällige Unebenheiten und dadurch verursachte Ungleichheiten in der Beleuchtung zu vermeiden.) Auf einer Seite ist der Kasten offen und wird so gegen die Lichtquelle orientirt, dass die beiden drehbaren Platten möglichst gut beleuchtet werden. Die obere Fläche des Kastens hat zwei kreisrunde Löcher, deren Abstand beiläufig der Entfernung der beiden Augen entspricht. Man bringt den Kopf so über die beiden Löcher, dass je einem Loche ein Auge gegenüber liegt.

Zwei Handhaben, die an den äusseren Enden der beiden Axen angebracht sind, ermöglichen es, jeder der beiden Platten eine beliebige Neigung gegen die Lichtquelle zu geben, wodurch sie nach Bedarf stärker oder schwächer beleuchtet werden können. Schliesslich kann auf die obere, dem Beobachter zugekehrte Fläche des Kastens ein mit correspondirenden Löchern versehener heller Grund (z. B. weisses Barytpapier) gelegt werden, um nöthigenfalls die durch das kreisrunde Loch sichtbare Farbe den Wirkungen des simultanen Contrastes auszusetzen. Der Versuch wird nun in folgender Weise ausgeführt: man legt zwei mit vollkommen gleichem orangefarbigen Papier überzogene Glastafeln auf die beiden drehbaren Metallplatten und blickt, während sich auf der äusseren Seite des Deckels ein heller Grund befindet, bald mit dem einen, bald mit dem andern Auge durch das correspondirende Loch des Deckels nach den orangefarbigen Flächen. Bei passender Stellung der beiden Platten erhält man beiderseits den Eindruck eines schönen, relativ gesättigten Braun. Nun setzt man zwischen das eine Auge und das entsprechende Loch eine beiderseits enganschliessende, innen geschwärzte Röhre. Sofort erhält man an dieser Stelle die Empfindung eines wenig farbenkräftigen (weisslichen) Orange, und es gelingt, wie man die entsprechende Platte auch gegen die Lichtquelle drehen mag, nie, eine Empfindung hervorzurufen, die der des andern Auges gleich wäre. Offenbar ist also in jener Reihe von Empfindungen, die led

Herabsetzung der objectiven Intensität des Orange bewirkt werden, dieses Braun nicht enthalten.

Warum das andere Auge, welches nicht durch eine Röhre blickt, Braun sieht, ist leicht zu erklären. Die Platte steht nämlich so, dass sie viel orangefarbiges Licht aussendet; die damit verbundene farblose Empfindung wäre nun, wenn nichts Anderes einwirkte, von immerhin beträchtlicher Helligkeit, weil von relativ bedeutender Grösse der Weissempfindung; nun wird aber durch den simultanen Helligkeitscontrast die Weissempfindung sehr zu Gunsten der Schwarzempfindung geschwächt, somit sind die Bedingungen zur Erzeugung des Braun gegeben.

Auf der andern Seite, wo der weisse Grund und das übrige Licht des Gesichtsfeldes der Röhre wegen nicht wirken kann, kommt jenes Braun nicht zum Vorschein, weil hier zwar jede der beiden Bedingungen seines Entstehens gesondert, nie aber beide gleichzeitig realisirt werden können. Hat man nämlich dem Orange durch günstige Stellung der Platte gegen die Lichtquelle hinreichend Geltung verschafft, so ist der farblose Antheil der Empfindung zu hell; sorgt man aber, indem man das Licht sehr schräge einfallen lässt, für genügende Dunkelheit des farblosen Antheils, so erdrückt derselbe sozusagen den farbigen, d. h. der relative Antheil des letzteren an der Gesammtempfindung wird zu klein, ja er verschwindet bei weiterer Fortsetzung der Drehung gänzlich.

Einen analogen Versuch hat bereits v. Brücke [1] gemacht. Er blickte durch einen gelben Glasplattensatz, den er unmittelbar vor die Augen hielt, nach einer weissen Fläche; er sah dieselbe niemals braun, wie sehr er auch die Zahl der Gläser vermehren mochte, um die Lichtintensität herabzusetzen. Entfernte er jedoch den Glasplattensatz so weit, dass derselbe nur ein kleines Stück des Gesichtsfeldes ausfüllte, während der übrige Theil von dem Lichte des weissen Papieres beleuchtet wurde, so erschien das durch die gelben Gläser gesehene Stück sofort braun.

---

[1] v. Brücke, „Über einige Empfindungen im Gebiete der Sehnerven", in den Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. LXXVII. Bd., III. Abtheilung.

Man sieht, dass Brücke's Versuch im Wesen derselbe ist, wie der von mir ausgeführte, wenngleich ich das Phänomen anders deute, indem ich wohl zugebe, dass „das Schwarz als objective Farbe dabei vollständig entbehrt werden kann", gleichwohl aber der Ansicht bin, dass es sich hier um eine „Combination von Eindrücken" handle, sofern man unter Eindruck ein subjectives Phänomen (Empfindungsinhalt) versteht.

Nicht also eine höhere Intensität ist es, die etwa gewisse Arten von Braun auszeichnete und die jener Empfindung, die lediglich durch objective Verdunkelung des Orange hervorgebracht wird, mangelte, sondern nur der Sättigungsgrad und die Qualität des farblosen Antheiles der Empfindung.

Und wie hier, so scheint mir auch sonst im Gebiete der Gesichtsempfindungen nirgends ein zwingender Grund zur Annahme verschiedener Grade von Intensität im üblichen Sinne des Wortes vorzuliegen.

In einem gewissen Sinne liesse sich allerdings der Begriff der Intensität auch im Gebiete der Gesichtsempfindungen noch festhalten, insofern nämlich angenommen werden kann, dass die Grösse des psychophysischen Processes, dessen Correlat die Empfindung ist, die letztere derart mitbestimmt, dass sie sich in verschiedenem Masse gegen concurrirende Empfindungen zu behaupten vermag, oder, um mich eines von Hering eingeführten Ausdruckes zu bedienen, verschiedenes Gewicht hat. Indem ich auf die ausführlichere Darlegung in Hering's Lehre vom Lichtsinne verweise, kann ich mich hier auf einige wenige Worte beschränken. Die Qualität einer binär zusammengesetzten Gesichtsempfindung (z. B. Grau) wird lediglich bestimmt durch das Grössenverhältniss der beiden Componenten des psychophysischen Processes oder durch das Verhältniss der Empfindungsgewichte; das Totalgewicht der binären Verbindung ist für deren Qualität insolange gleichgiltig, als sie nicht in Concurrenz mit (gleichortigen, beziehungsweise nur gleichzeitigen) anderen Empfindungen tritt (z. B. Blau). Ist dies jedoch der Fall, so behauptet sich jene binäre Qualität in der Concurrenz erfolgreicher, wenn ihr Gewicht ein grösseres ist. Fingiren wir also den Fall, dass in einem gewissen Moment unser psychis[illegible]
zustand nur aus den beiden Elementen jener bi[illegible]

bestehe, und dass ausser diesen schlechterdings nichts in unserem Bewusstsein gegenwärtig sei — was bekanntlich nie eintritt — so wäre das Gesammtgewicht der binären Qualität ganz irrelevant. In der Concurrenz mit anderen Empfindungen jedoch äussert es sich einmal durch den grösseren oder geringeren Antheil, den das Phänomen als Partialempfindung an der Gesammtempfindung (beziehungsweise an dem momentanen Gesammtzustand des Bewusstseins) hat; dann natürlich auch in dem grösseren oder geringeren Widerstand, den es dem etwaigen Auftreten einer neuen concurrirenden Empfindung entgegensetzt. In der ersten Beziehung also hat das grössere oder geringere Gewicht nur die Folge, dass die Partialempfindung, der es zukommt, in der Gesammtempfindung (beziehungsweise im momentanen Gesammtzustand des Bewusstseins) deutlicher hervortritt, d. h. dass die Gesammtempfindung in Bezug auf jene Partialempfindung mehr oder weniger gesättigt ist — und insofern constituirt das Gewicht keine neue phänomenale Eigenschaft der Empfindung; in letzterer Beziehung (Widerstand in der Concurrenz mit neuauftretenden Empfindungen) aber ist das Gewicht überhaupt kein Moment des Phänomens. In keinem Sinne also deckt sich der Begriff des Gewichtes mit dem der Intensität einer Gesichtsempfindung im üblichen Sinne des Wortes.

Wir werden mithin das Bestehen von Intensitätsunterschieden innerhalb der Gesichtsempfindungen überhaupt in Abrede stellen dürfen; ich sage von Intensitätsunterschieden, denn die Möglichkeit einer constanten Intensität, die eben ihrer Constanz wegen nie bemerkt, also auch nicht direct empirisch nachgewiesen werden könnte, sondern nur etwa auf Grund deductiver Argumente angenommen werden müsste, bleibt immerhin bestehen.

II. Die specifische Helligkeit.

Nachdem wir so gezeigt zu haben glauben, dass Intensitätsänderungen im Gebiete der Gesichtsempfindungen nicht angenommen zu werden brauchen, können wir auf die nähere Untersuchung der Helligkeitsverhältnisse eingehen.

Klar ist vor Allem, dass uns die Reihe der farblosen Empfindungen alle möglichen Helligkeitsstufen repräsentirt;

reines Weiss ist heller als jede Farbe, reines Schwarz dunkler, die Übergänge zwischen Weiss und Schwarz stellen alle möglichen mittleren Helligkeiten dar, indem sie zugleich alle zwischen Schwarz und Weiss liegenden qualitativen Zwischenstufen repräsentiren, worauf bereits Hering hingewiesen hat.

Eben so sicher ist, dass in Farbenempfindungen von gleichem Tone ein farbloser Bestandtheil in sehr verschiedenem Verhältniss zum farbigen (im engeren Sinne) bemerkbar sein kann, welches Verhältniss eben die Sättigung der Farbenempfindung ausdrückt. Ist nun dieser farblose Bestandtheil — gleichen Ton und gleichen Sättigungsgrad vorausgesetzt — heller oder dunkler, so wird auch die Gesammtempfindung heller, beziehungsweise dunkler sein. Nehmen wir zwei Farben an, welche zwar verschiedenen Ton aber gleiche Sättigung haben, und deren farbloser Bestandtheil beiderseits ganz derselbe und daher auch beiderseits von gleicher Helligkeit ist, so fragt sich, ob auch die beiden Gesammtphänomene gleich hell erscheinen müssten, oder ob der farbige Bestandtheil in dem Einen einen grösseren oder kleineren Beitrag zur Gesammthelligkeit liefern kann, als der gleich grosse, aber einen andern Ton zeigende farbige Bestandtheil im Andern. Wäre ersteres der Fall, so müssten wir dem farbigen Bestandtheil, gleichviel welchen Ton er zeigt, stets dieselbe Helligkeit zuschreiben; wäre es aber nicht der Fall, so würde daraus folgen, dass den verschiedenen Farbentönen in absolut gesättigtem Zustande, d. h. mit Ausschluss jedes farblosen Antheiles, verschiedene Helligkeit zukomme. Ich will diese der Farbe im engsten Sinne zukommende Helligkeit, da sie uns in der Folge vielfach beschäftigen wird, mit einem eigenen Namen belegen, indem ich sie als specifische Helligkeit einer Farbe bezeichne. Wir können somit die vorliegende Frage kurz so ausdrücken: Haben die verschiedenen Farben verschiedene specifische Helligkeit? Ist die Frage zu bejahen, so heisst dies so viel, als dass die verschiedenen Farbentöne, wenn sie absolut frei von jedem farblosen Antheil (Weiss, Grau, Schwarz) vorkommen könnten, nicht gleich hell erscheinen würden, sondern dass etwa das Gelb heller erschiene als das Blau. Die Helligkeit einer gewissen Farbenempfindung wäre alsdann nicht bloss abhängig von der Qualität des farblosen Antheiles und der Sättigung d. i.

dem Verhältniss des farblosen Antheils zum farbigen, sondern zugleich auch von der specifischen Helligkeit des letzteren. Eine Entscheidung der vorliegenden Frage scheint zunächst schwierig, weil die Phänomene, um die es sich hier handelt, die absolut gesättigten Farben, nicht isolirt beobachtet werden können.

Helligkeitsmessungen in den einzelnen Theilen des Spectrums sind wiederholt und nach den verschiedensten Methoden gemacht worden, so von Frauenhofer, später von Vierordt, dann von Brücke und in neuester Zeit von Macé und Nicati; doch führen alle diese Methoden nur zur Messung der Totalhelligkeit einer Farbenempfindung und sind auch nur in dieser Absicht ersonnen. Wie weit das in der Empfindung enthaltene Weiss an dieser Helligkeit Antheil hat, und in wie weit auch die specifische Helligkeit der Farbe; ob ferner eine solche überhaupt existirt, lassen diese Messungen natürlich unentschieden. Eine klare Trennung beider Factoren hat meines Wissens nur Hering gemacht, wenn er darauf hinweist, dass im gewöhnlichen Dispersionsspectrum des Tageslichtes das Grün die grösste weisse Valenz hat, während doch das Maximum der Helligkeit im Gelb liegt.[1]

Können wir nun absolut gesättigte Farben nicht herstellen, so würde uns doch ein constanter Sättigungsgrad oder wenigstens ein exactes Mass für die Sättigung überhaupt zum Ziele führen; denn letzterenfalls wäre es möglich den Einfluss der Helligkeit des farblosen Empfindungsantheiles rechnend zu eliminiren. Doch besitzen wir dazu kein Mittel. Denn da Empfindungen, wenn überhaupt, so nur unter Vermittlung der Reizgrössen gemessen werden können, an der Sättigung aber ebensosehr die Empfindung des Schwarz, wie die des Weiss Theil hat, und die erstere ohne objectiven Reiz zu Stande kommt, so geht daraus schon hervor, dass wir die Möglichkeit Sättigungsgrade exact zu messen von vornherein gar nicht erwarten dürfen. Und so kann denn von einem directen Vergleich der Farben auf ihre specifischen Helligkeiten nicht die Rede sein.

Trotz alledem lassen sich, wie wir sehen werden, einige Gesetze über jene specifischen Helligkeiten aufstellen, falls es

[1] Hering, „Über Holmgrens vermeintlichen Nachweis der Elementarempfindungen des Gesichtssinns“ in Pflüger's Archiv, Bd. XL, S. 18—19.

nämlich möglich ist die weisse Valenz, d. h. den weisswirkenden Reizwerth eines beliebigen farbigen Lichtes zu messen. Ist dies der Fall, so hindert nichts durch (quantitative) Änderung der farbigen Valenz der objectiven Farbe den Sättigungsgrad der Farbenempfindung zu variiren, dabei aber doch die weisse Valenz des objectiven Lichtes constant zu erhalten. Ein blaues Pigment z. B. hat in Bezug auf die Empfindung, die es bewirkt, einen Weisswerth (Reizwerth für die Weissempfindung) von bestimmter Grösse. Würde man dieses Pigment auf dem Farbenkreisel mit (objectivem) Schwarz mischen, so würde man damit nicht nur die Sättigung der Empfindung mindern, sondern offenbar auch den Weisswerth des Reizes auf der Flächeneinheit; würde man demselben (objectiven) Blau auf dem Kreisel Weiss zumischen, so würde dadurch die Sättigung der Empfindung ebenfalls gemindert, der Weisswerth des Reizes auf der Flächeneinheit aber offenbar erhöht. Ohne Zweifel wird es demnach ein gewisses (durch Mischung von objectivem Schwarz und Weiss auf dem Kreisel erzeugtes) Grau geben, das, zum Blau in einem gewissen Verhältniss zugesetzt, zwar die Sättigung der Farbenempfindung mindert, doch aber an der weissen Valenz (Reizwerth der Flächeneinheit für die Weissempfindung) des Gemisches nichts ändert. Je nach dem Verhältniss, in welchem das blaue Pigment mit farblosem gemischt wird, muss natürlich auch die Qualität von jenem Grau geändert werden, wenn die Weissvalenz des Gemisches constant bleiben soll.

Durch diese Constanz des weissen Reizwerthes wird nun allerdings eine Constanz in der (phänomenalen) Weisslichkeit der Empfindung nicht bewirkt, wie aus folgender Betrachtung hervorgeht: gesetzt, ein gewisses Licht habe einen Weisswerth von bestimmter Grösse und sonst gar keinen Reizwerth (also keine farbige Valenz), so wird es eine gewisse Grauempfindung erzeugen, welche dadurch charakterisirt ist, dass die Weisslichkeit $\alpha^0/_0$ der Gesammtempfindung ausmacht. Könnten wir nun zugleich auf dieselben Netzhautstellen ein Licht wirken lassen, das nur blaue Valenz hat [1], so würde dies Weiss der Empfindung trotz gleicher weisser Valenz des Reizes

[1] Obwohl es ein solches Licht in Wirklichkeit nicht gibt, da auch monochromatisches Licht immer einen gewissen Weisswerth hat.

einen kleineren Theil, also weniger als $a^0/_0$, der Gesammtempfindung einnehmen, und somit wird die Helligkeit des ganzen Phänomens sich ändern, da sie ja doch durch ihre Weisslichkeit mitbestimmt wird (wenn diese auch nicht der einzige Factor ist). Findet aber diese Änderung immer in demselben Sinne statt[1], gleichgiltig welchen Ton die betreffende Farbe hat, so lässt sich nichts gegen die Annahme vorbringen, dass der Beitrag, den der farbige Antheil der Empfindung zur Helligkeit des ganzen Phänomens liefert, für alle Farbentöne derselbe sei, m. a. W., dass alle Farben dieselbe specifische Helligkeit besitzen. Ändert sich jedoch die Helligkeit bei constanter Weissvalenz je nach dem Tone der Farbe in verschiedenem Sinne, so muss eine Verschiedenheit der specifischen Helligkeiten angenommen werden.

Zunächst handelt es sich also um die Bestimmung der weissen Valenz eines farbigen Lichtes. Der betreffenden experimentellen Untersuchung liegt folgende Überlegung zu Grunde: wenn wir unsere Augen durch längeren Aufenthalt im verdunkelten Raume „ausruhen" lassen, so steigert sich die Erregbarkeit der lichtempfindlichen Substanz für farbloses Licht ungleich stärker als die für farbiges. Man öffne, nachdem man sich etwa eine halbe Stunde in einem mit dem Aubert'schen Diaphragma versehenen Dunkelzimmer aufgehalten, das Diaphragma ein wenig, während man z. B. auf eine blaue Scheibe auf schwarzem Grunde blickt; man sieht dieselbe dann grau, während man, wenn die halbstündige Adaptation nicht vorangegangen ist, bei gleich grosser Öffnung des Diaphragmas die Scheibe dunkler, aber bereits schwach gefärbt sieht; vorausgesetzt natürlich, dass man so viel Zeit vergehen lässt, als nöthig ist, um überhaupt Gegenstände unterscheiden zu können. Man kann mit der Öffnung des Diaphragmas um so weiter gehen, je weniger gesättigt die Farbe der Scheibe ist und je länger man das Auge für die Dunkelheit adaptirt hat.

Dass wir es hier wirklich mit einer gesteigerten Erregbarkeit für farblose Lichtwirkung zu thun haben, lässt sich am deutlichsten nachweisen, wenn man nur Ein Auge adaptirt. Ich habe den Versuch in folgender Weise ausgeführt: ich schützte ein Auge durch eine Binde längere Zeit vor jedem Lichtzutritt

[1] Wenn auch mit verschiedener Stärke.

(es ist am besten dies unmittelbar nach dem Erwachen vor Öffnen der Augen zu thun, da das Auge hier bereits vor dem Verbinden nur den relativ schwachen äusseren Reizen ausgesetzt war, die durch das Lid dringen). Nachdem ich so das eine Auge hinreichend empfindlich gemacht hatte, begab ich mich in einen innen geschwärzten Kasten, in welchen das Ocular eines Spectralapparates[1] durch ein enganschliessendes Loch hineinragte. Blickte ich bei passender Verdunkelung der spectralen Farbe mit dem ausgeruhten Auge durch das Ocular, so erschien das Gesichtsfeld in einem Grau von bestimmter Helligkeit; betrachtete ich dasselbe jedoch mit dem nichtausgeruhten Auge, so konnte ich die Farbe des Gesichtsfeldes deutlich erkennen. Ersterenfalls war es möglich eine Gleichung mit diffusem Tageslicht, das passend abgeschwächt wurde, herzustellen; letzterenfalls natürlich nicht.

Der eben erwähnte Umstand lässt sich dazu benützen ein Maass für die weisse Valenz einer Farbe mittels Kreiselgleichungen zu gewinnen. Bringt man nämlich durch objective Verdunkelung die Farbe zum Schwinden, während man durch Adaptation des Auges die Weissempfindlichkeit für farblose Lichtwirkung steigert, so sieht man, wie erwähnt, die Farbe als Grau von bestimmter Helligkeit und ist nun im Stande eine Gleichung mit einem andern Grau herzustellen, das auf dem Kreisel durch Mischung von Weiss und Schwarz erzeugt wird. Sind so beide Grau auf gleiche weisse Valenz gebracht, so erscheinen sie dem adaptirten Auge gleich, und haben nach dem Gesetze von der Constanz der optischen Valenzen[2] auch gleiche

---

[1] Derselbe ist so eingerichtet, dass nach Bedarf das ganze (kreisrunde) Gesichtsfeld oder nur eine Hälfte desselben mit jeder beliebigen Spectralfarbe erfüllt werden kann. Vergl. Hering, „Über individuelle Verschiedenheiten des Farbensinnes" im „Lotos" Bd. VI, S. 20 des Sonderabdruckes.

[2] Nehmen wir an, eine gewisse Farbenempfindung bestehe für das nicht adaptirte Auge aus a Theilen Weiss, b Theilen Schwarz und c Theilen Roth ($aW + bS + cR$), so wird nach passender Verdunkelung und Adaptation die Empfindung z. B. aus α Theilen Weiss, β Theilen Schwarz und 0 Theilen Roth bestehen ($\alpha W + \beta S + oR$) und daher einem Grau, das für dieselben Umstände aus αW und βS besteht, gleich sein. Denken wir uns nun wieder die Beleuchtung gesteigert und die Adaptation aufgehoben, so ist aus dem Gesetz der Constanz der optischen Valenzen klar, dass sowohl

weisse Valenz für das nicht adaptirte („ermüdete“) Auge, welches nebst dem farblosen auch den farbigen Antheil des betreffenden Pigmentes sieht. Misst man also das Quantum Weiss, welches zur Herstellung der Gleichung erforderlich war, so hat man damit ein Mass für die weisse Valenz eines gewissen Pigmentes gewonnen, und zwar ein Mass im strengen Sinne des Wortes. Denn, gesetzt ein gewisses Quantum a einer Farbe sei in Bezug auf die Erzeugung farbloser Empfindung äquivalent mit dem Quantum x weissen Lichtes, so ist auch $\frac{a}{n}$ dieser Farbe äquivalent mit $\frac{x}{n}$ weissen Lichtes. Es ist natürlich gleichgiltig, durch welche Mittel das a in $\frac{a}{n}$ verwandelt wird, ob man dies also auf dem Farbenkreisel durch Verkleinerung des Sectors herbeiführt oder durch entsprechende Herabsetzung der objectiven Beleuchtungsintensität, für welch letzteren Fall das Bestehenbleiben der Gleichung experimentell erwiesen ist.

Die Bestimmung der weissen Valenz kann, wie gesagt, mittelst des Farbenkreisels geschehen. Man setzt zu diesem Behufe Scheiben von dreierlei Durchmesser auf; die äussere und innere sind aus dem Pigmentpapier geschnitten, dessen weisse Valenz eben untersucht werden soll; die mittlere besteht aus einem weissen auf einem schwarzen Sector, die gegen einander verschiebbar sind (Maxwell'sche Scheiben). Die Beobachtung wird in einem mit dem Aubert'schen Diaphragma versehenen Dunkelzimmer gemacht. Vorerst wird das Diaphragma geschlossen und der Beobachter bleibt längere Zeit im vollständig verdunkelten Raum, hierauf lässt man durch allmäliges Öffnen des Diaphragmas so viel Licht eintreten, dass das Pigmentpapier eben noch nicht als farbig

---

das $\alpha W + \beta S$ der Farbenempfindung wie auch das $\alpha W + \beta S$ des Vergleichsgrau dieselbe Veränderung erleiden wird; beide werden nämlich in $a W + b S$ übergehen, nur dass auf der einen Seite noch $c R$ hinzutreten. Das αW ist also wirklich ein Mass für die weisse Valenz des rothen Pigmentes.

In Bezug auf das angezogene Gesetz von der Constanz der optischen Valenzen vergl. Hering „Über Newtons Gesetz der Farbenmischung“ in dem naturwissenschaftlichen Jahrbuch „Lotos“ Bd. VII, §§. 27 und 28 ferner §§. 39 und 40.

erkannt wird. Es ist nothwendig hier bis hart an die Grenze vorzuschreiten, weil bei zu geringer Beleuchtung die Unterschiedsempfindlichkeit zu klein ist, um einigermassen hinreichende Genauigkeit zu erzielen. Ist nun das eintretende Lichtquantum in dieser Weise passend geregelt, so kommt es nur darauf an, das schwarze und weisse Kreisringstück in ein solches Verhältniss zu setzen, dass der mittlere Ring nicht mehr unterschieden wird, sondern dass man eine einzige homogene graue Scheibe sieht. Ist dies der Fall, so wird der weisse Sector gemessen; seine Grösse würde dann die weisse Valenz der betreffenden Farbe eindeutig bestimmen, jedoch nur unter der Voraussetzung, dass von dem schwarzen Papier gar kein Licht ausgesendet wird. Da dies jedoch nicht der Fall ist, muss die Menge farblosen Lichtes, welche von dem letzteren herrührt, bestimmt und mit eingerechnet werden. Es wurde dies in folgender Weise bewerkstelligt: auf den Farbenkreisel wurde eine schwarze und eine weisse Scheibe von gleichem Durchmesser so aufgesetzt, dass die letztere durch die erstere verdeckt war; die weisse Scheibe ragte jedoch mit einem Kreisringstück über die Peripherie der schwarzen hinaus, wie dies Fig. 2 darstellt. Hinter der vertical stehenden Scheibe befindet sich eine horizontale, etwa 1 *m* lange, mit schwarzem Sammet ausgelegte, rückwärts verschlossene Röhre, deren vordere Öffnung hinter der Scheibe erscheint. Dieselbe kann leicht so aufgestellt werden, dass alle etwaigen Reflexe des inneren Sammtbeleges vermieden werden. Ihre vordere Öffnung kann sonach mit grosser Annäherung als lichtlos betrachtet werden. Lässt man nun die schwarze Scheibe sammt dem vorstehenden weissen Kreisringstück rotiren und stellt sich selbst so auf, dass die Röhrenöffnung den Hintergrund für das Kreisringstück bildet, so erscheint auf dunklem Hintergrund ein grauer Kreisring von bestimmter Helligkeit. Es handelt sich nun darum, das Kreisringstück so gross zu machen, dass der durch die Rotation entstehende Ring gleiche Helligkeit hat wie die schwarze Scheibe. Dies wird entweder dadurch erreicht, dass man es durch Beschneiden in radialer

Fig. 2.



Richtung immer mehr und mehr verschmälert, oder dadurch dass man an Stelle des einen Kreisringstückes zwei gegen einander verschiebbare setzt, deren Grösse so gewählt werden muss, dass, wenn sie neben einander liegen, also beide sichtbar sind, der Rotationsring zu hell, wenn hingegen das eine durch das andere völlig verdeckt wird, zu dunkel erscheint verglichen mit der schwarzen Scheibe. Man findet dann durch Hin- und Herschieben der beiden weissen Stücke leicht eine Breite, bei welcher der Ring gleiche Helligkeit mit der Scheibe hat. Der dieser Breite entsprechende Centriwinkel gibt ein Mass ab für die Menge weissen Lichtes, die das schwarze Papier aussendet. So habe ich für schwarzes Tuchpapier, wie es zur inneren Belegung optischer Instrumente verwendet wird, die Weisslichkeit $= \frac{1}{60}$ des von mir benützten mattweissen Barytpapiers gefunden, d. h. in Bezug auf die — hier allein in Frage kommende — Weissempfindung sind 360° des Tuchpapiers äquivalent mit 6° weissen Barytpapiers.

Hat man also in der früher beschriebenen Weise die weisse Valenz eines Pigmentes bestimmt, so muss zur Grösse des weissen Sectors noch der 60. Theil des schwarzen addirt werden.

Natürlich ist bei den Messungen der weissen Valenz von Pigmentpapieren eine grössere Anzahl von Bestimmungen erforderlich, um etwaige Beobachtungsfehler zu eliminiren. Weiters muss während der Untersuchung alles vermieden werden, was die Erregbarkeit des Organs schwächen könnte; so vor Allem jede Erhöhung der Beleuchtung. Die Ablesungen und Verschiebungen des Sectors besorgt ein Gehilfe vermittels einer Kerze oder Gasflamme; während diese brennt, schliesst der Beobachter die Augen und schützt sie ausserdem durch ein undurchsichtiges Tuch vor jedem Lichtzutritt. Auch die Stellung des Kopfes gegen den Kreisel muss fixirt werden, da jede Änderung der ersteren andersartige Reflexionsverhältnisse zur Folge haben kann, und somit eine Gleichung, die bei der einen Stellung gilt, bei einer andern in der Regel nicht genau gelten wird.

Ich habe auf diese Weise eine Anzahl von pigmentirten Papieren[1] auf ihre Weissvalenz untersucht und die Untersuchung

[1] Herr Prof. Hering hat eine Collection solcher Papiere zusammengestellt, welche vermöge ihrer Sättigung und des nahezu vollständigen

von Anderen wiederholen lassen. Namentlich war Herr Professor Biedermann, der für Unterschiede des Farbentones und der Helligkeit ganz besonders empfindlich ist, so freundlich diese und auch die meisten der folgenden Beobachtungen unabhängig von mir anzustellen, und seine Resultate stimmten mit den meinigen in jedem nur wünschenswerthen Grade von Genauigkeit.

Von den vier Farben,[1] deren Weissvalenz ich in der angegebenen Weise untersuchte, ergab sich für Roth eine Weissvalenz von 10°, d. h. also: in Bezug auf die Weissempfindung ist eine volle rothe Scheibe (360°) äquivalent mit einem Grau, das durch Rotation eines weissen Sectors von 10° erzeugt ist, wobei die übrigen 350° mit Rücksicht auf die erwähnte Correctur als nahezu lichtlos angesehen werden können.

Die so erzielten Messungsresultate sind für die vier zu den vorliegenden Versuchen verwendeten Papiere folgende:

360° Roth	entsprechen	10°	Weiss
360° Blau	„	90°	„
360° Grün	„	152°	„
360° Gelb	„	190°	„ [2]

Mangels an Glanz zu optischen Versuchen besonders geeignet sind. Dieselben sind beim Prager k. k. Universitätsmechaniker Herrn Rudolf Rothe zu erhalten.

[1] Keines der vier benützten Pigmente entsprach seinem Tone nach genau einer der vier Grundfarben, insbesondere nicht das Roth, welches vom Tone des spectralen Roth und also im Vergleich mit reinem Roth gelblich war. Da aber Pigmente vom Tone des reinen Roth sich nie in solcher Sättigung herstellen lassen, wie solche vom Tone des spectralen Roth (vgl. Hering, „Über individuelle Verschiedenheiten des Farbensinnes“ im „Lotos“, Neue Folge, Bd. VI, S. 154, im Sonderabdruck, S. 16), so habe ich das spectrale Roth vorgezogen. Für die folgenden Versuche kommt es ohnehin nur darauf an, dass die betreffende Grundfarbe in dem benützten Pigmente weitaus überwiegt.

[2] Die Grenzen, in denen sich die Beobachtungsfehler bewegten, hatten für die vier Farben folgende Ausdehnung:

für Roth....................0·3°
„ Blau....................4°
„ Grün....................6°
„ Gelb....................5·5°.

Ist so die weisse Valenz eines Pigmentes bestimmt, so ist man im Stande, das letztere in den verschiedensten Verhältnissen mit Weiss und Schwarz zu mischen, d. h. ihm die verschiedensten Sättigungsgrade zu ertheilen, dabei aber doch die weisse Valenz des Gemisches constant zu erhalten. So sind die (auf dem Kreisel vollzogenen) Mischungen von

(1)...... 80 Blau	+ 127·5 Weiss	+ 152·5 Schwarz;	
(2)......120 „	+ 118 „	+ 122 „	und
(3)......280 „	+ 80 „	+ 0 „	

in Bezug auf die Weissempfindung äquivalent.

Denn wenn 360 Blau in ihrer Wirkung auf die Weissempfindung mit 90 Weiss äquivalent sind, so müssen 80 Blau mit 20 Weiss äquivalent sein. Gesetztenfalls nämlich, es bestehe für eine gewisse geringe Beleuchtungsintensität i und für adaptirte Augen die Gleichung

$$360 \text{ Bl} = 90 \text{ W},$$

so bleibt, wie die Erfahrung lehrt, diese Gleichung bestehen, wenn die Intensität i beliebig herabgesetzt wird. Es ist aber offenbar für den objectiven Lichtreiz gleichgiltig, ob man an Stelle der Beleuchtungsintensität i die Intensität $\frac{i}{2}$ setzt oder ob man, bei gleichbleibender Intensität (i), an Stelle von 360 Blau 180 Blau und an Stelle von 90 Weiss 45 Weiss treten lässt. Besteht also die ursprüngliche Gleichung 360 Bl = 90 W auch bei der Intensität $\frac{i}{2}$, so wird die Gleichung

$$180 \text{ Bl} = 45 \text{ W}$$ [1]

auch bei der Intensität i bestehen. Allgemein gesprochen: wenn x Blau in Bezug auf ihre Weisswirkung mit y Weiss äquivalent sind, so wird dies auch für $\frac{x}{n}$ Blau und $\frac{y}{n}$ Weiss gelten.

[1] Hier ist natürlich vorausgesetzt, dass die, beide Seiten der Gleichung zu 360° ergänzenden, Sectoren lichtlos seien; dasselbe wird auch für die erste Gleichung (360 *Bl* = 90 *W*) angenommen. Verwendet man zur Ergänzung schwarzes Tuchpapier, so muss das von diesem ausgesendete Licht mit in Rechnung gebracht werden; die erste Gleichung heisst dann nicht mehr 360 *Bl* = 90 *W*, sondern etwa 360 *Bl* = 85, 5 *W* + 274, 5 *S*: die zweite nicht mehr 180 *Bl* = 45 *W*, sondern 180 *Bl* + 180 *S* = 42, 7 *W* + 317,3 S.

Bringt man das vom schwarzen Tuchpapier ausgesendete Licht mit in Rechnung — wir hatten gesehen, dass eine volle Scheibe so viel Licht aussendet wie ein Sector weissen Barytpapieres von 6° — so erkennt man, dass die unter (1), (2) und (3) angeführten Mischungen unter einander gleich viel weisse Valenz haben. Es ist nämlich ein auf lichtlosem Grunde rotirender weisser Sector von 150° in Bezug auf seine Weisswirkung mit jedem der drei Gemische äquivalent.

Trotz dieser Äquivalenz der Weisswirkung erscheinen die drei Gemische sehr verschieden in der Helligkeit, und zwar ist das Gemisch um so dunkler je mehr Blau es enthält, das dritte also dunkler als das zweite, dieses dunkler als das erste.

Am grössten muss natürlich die Helligkeitsdifferenz sein, wenn man einerseits das Blau = 0, anderseits = 360 werden lässt; oder mit andern Worten, wenn man ein Blau, das im passend verdunkelten Raum und für adaptirte Augen einem gewissen Grau gleich ist, dann bei hellem Tageslicht (wo also die Farbe sichtbar ist) mit demselben Grau vergleicht; das Blau erscheint dann ungleich dunkler. Nur ist diese letzte Form des Versuches für Ungeübte weniger eindringlich, da der allzugrosse Qualitätsunterschied den Helligkeitsvergleich erschwert. Wir werden später Mittel kennen lernen, die derartige Helligkeitsvergleiche zwischen farbigen und farblosen Empfindungen erleichtern.

Ein ähnliches Verhalten wie Blau zeigt auch Grün. Das von mir benützte grüne Papier hatte, wie oben bemerkt, 152° weisse Valenz, um mich eines abgekürzten, nunmehr aber verständlichen Ausdruckes zu bedienen. Dementsprechend sind die beiden Gemische

$$90 \text{ Gr.} + 109 \text{ W.} + 161\, S \text{ und} \tag{4}$$

$$180 \ \text{„} + 72 \ \text{„} + 108\, S \tag{5}$$

in Bezug auf ihre Weisswirkung äquivalent, untereinander und mit einem Grau, das durch Rotation eines weissen Sectors von 150° auf lichtlosem Grunde erzeugt wird. Auch hier erscheint die Mischung (5), welche mehr Farbe enthält, dunkler.

Stellt man hingegen analoge Versuche mit Gelb und Roth an, so verhalten sich die Mischungen in Bezug auf ihre Helligkeit gerade umgekehrt; diejenige Mischung, welche mehr Gelb, beziehungsweise Roth enthält, erscheint heller. So haben die Mischungen:

$$72\,G + 109\,W + 179\,S \text{ und} \qquad (6)$$
$$144\,G + 72\,W + 144\,S \qquad (7)$$

gleich viel weisse Valenz (sc. 150°) und dasselbe gilt von den Gemischen

$$90\,R + 139\,W + 131\,S \text{ und} \qquad (8)$$
$$180\,R + 131\,W + 49\,S; \qquad (9)$$

7) und 9) erscheinen jedoch heller als 6), beziehungsweise 8).

Es scheint somit sicher, dass die Helligkeit eines Farbenphänomens nicht allein von der Qualität (Helligkeit) des farblosen Theiles der Empfindung und dem Sättigungsgrade abhängt, sondern dass die verschiedenen Farben (im engeren Sinne) verschiedene (specifische) Helligkeit besitzen, da bei einer gewissen gleich starken Wirkung auf die Weissempfindung (d. h. bei gleicher weisser Valenz) — wir haben sie bei den vorhin beschriebenen Versuchen überall = 150 gesetzt — das wachsende Hervortreten der einen Farbe erhellend, das der anderen verdunkelnd wirkt. Das erstere ist bei Roth und Gelb, das letztere bei Blau und Grün der Fall.

Dieses Verhalten lässt sich noch in anderer Weise constatiren. Ich habe mir zu diesem Behufe eine Helligkeitsscala anfertigen lassen, die in einer Reihe von grauen, eng aneinanderliegenden Streifen den Übergang von Weiss zu Schwarz in relativ kleinen (übrigens nicht ganz regelmässigen) Abständen darstellt. (Als Muster diente die in Chevreul's Farbenatlas befindliche Scala, die jedoch für unsere Zwecke zu wenig Stufen hatte.) Sodann wurden aus jedem der vier, zum vorigen Versuche verwendeten, farbigen Papiere kleine Scheiben ausgeschlagen, deren Durchmesser der Breite der grauen Streifen nahezu gleich war (nämlich etwa 1 *cm* betrug); hierauf wurden die Scheiben von je einer Farbe so auf der Helligkeitsscala angeordnet, dass, wenn die einzelnen Streifen der Scala vertical untereinander lagen, auch

die Scheiben vier verticale Reihen bildeten, jede von einer anderen Farbe. Auf die ganze Skala wurde eine farblose Spiegelglasplatte gepresst um die ganze Fläche möglichst eben zu machen. Hierauf wurden jene vier Streifen der Scala gesucht, die mit je einem darauf liegenden Scheibchen gleiche Helligkeit hatten; die Nummern der Scalentheile wurden notirt. Dieselbe Bestimmung wurde sodann unter Verhältnissen gemacht, in denen die Farbe der Scheiben nicht mehr erkannt wurde, indem wie bei dem früher erwähnten Versuche die Beleuchtung passend herabgesetzt und das Auge für farbloses Licht besonders empfindlich gemacht wurde. Man brauchte hier nur für jede der vier Farben die Stelle anzugeben, wo die betreffende kleine Scheibe nicht sichtbar war. Verglich man nun beide Bestimmungen mit einander, so zeigte sich, dass bei Sichtbarkeit der Farbe Blau und Grün einen viel dunkleren Scalentheil entsprach, als wenn die Farbe weniger oder gar nicht sichtbar war; dass hingegen bei Roth und Gelb das Umgekehrte der Fall war.

Hier wird, wie man sieht, die Beobachtung des früher erwähnten Grenzfalles ermöglicht. Wir sahen, dass eine Farbe, die mit einem gewissen Grau in Bezug auf die weisse Valenz übereinstimmt, in ihrer Helligkeit von demselben verschieden ist; nur sei es nicht immer leicht, bemerkten wir, jenen Unterschied zu erkennen, da zwei Dinge in Bezug auf einen ihrer Theile zu vergleichen überhaupt schwierig sei, wenn die übrigen nicht verglichenen Elemente grosse Verschiedenheiten zeigen, wie dies im vorliegenden Falle gilt, wo Helligkeiten verglichen werden sollen, die völlig verschiedenen Arten von Qualitäten zukommen. Es gelingt dies jedoch bei dem Versuch mit der Scala auf dem Wege der Ausschliessung ganz leicht. Auf den ersten Blick nämlich lässt sich sofort angeben, bis wohin die Streifen der Scala entschieden dunkler und bis wohin sie entschieden heller sind, als die darauf liegenden Scheibchen einer gewissen Farbe. Mit einiger Aufmerksamkeit lassen sich diese Grenzen enger ziehen, indem man allmälig immer mehr Streifen vom Vergleiche ausschliesst; und gelingt es auch nicht in jedem Falle, das Gebiet bis auf einen einzigen Streifen einzuschränken, so ist doch die Zahl, innerhalb deren man dauernd schwankt,

eine so geringe, dass die Genauigkeit des Resultates dadurch nicht wesentlich leidet.

Im Folgenden theile ich zur Probe einige Beobachtungen mit, die noch mit Chevreul's Scala gemacht wurden. Die Zahlen geben die Nummern derjenigen Streifen an, die mit den aufgelegten Scheiben als gleich hell beurtheilt wurden. Die Angaben in der ersten Verticalcolumne beziehen sich auf die Beobachtungen bei diffusem Tageslicht, die in der zweiten auf die Gleichungen in der Dunkelkammer nach ungefähr 15 Minuten langer Adaptation.[1]

Farbe	Beobachter	Hell	Dunkel. Adaptirtes Auge
Roth	Herr Prof. Hering	16—18	21
	„ „ Biedermann	17—18	21
	„ Dr. E. Münzer	18	21
	Hillebrand	18	21
Grün	„ Prof. Hering	13	9
	„ „ Biedermann	14	12
	„ Dr. E. Münzer	15	10
	Hillebrand	15	11
Gelb	„ Prof. Hering	4	8
	„ „ Biedermann	4—5	8
	„ Dr. E. Münzer	5	8—9
	Hillebrand	4	10
Blau	„ Prof. Hering	19	14
	„ „ Biedermann	19—20	13—14
	„ Dr. E. Münzer	18—19	12
	Hillebrand	18	14

(Für diejenigen, denen Chevreul's Farbenatlas nicht zugänglich ist, bemerke ich, dass die hier benützte Helligkeitsscala aus 22 Stufen besteht, und dass die aufsteigenden Zahlen der abnehmenden Helligkeit entsprechen, so dass Weiss mit 0, Schwarz mit 21 bezeichnet ist.)

[1] Auch hier muss dafür gesorgt werden, dass die in den beiden Beobachtungen bei möglichst gleichem Einfallswinkel Stellung des Kopfes der Scala gegenüber ange-

Anmerkung. In ähnlicher Weise verfuhr v. Brücke um farbige Pigmente auf ihre Helligkeit zu prüfen.[1] Er verschaffte sich eine Helligkeitsscala ähnlich der unserigen, nur mit dem Unterschiede, dass die Helligkeitsstufen continuirlich in einander übergingen. In das farbige Papier, dessen Helligkeit er bestimmen wollte, schnitt er an verschiedenen Stellen Fenster ein und presste das Papier mittelst einer Glasplatte und Klemmen an die Scala. Hierauf entfernte er sich so weit, bis eines der Fenster oder auch mehrere derselben undeutlich wurden. Je nachdem dieselben beim Undeutlichwerden als dunklere oder hellere Flecken erschienen, verschob er das farbige Papier entsprechend auf der Scala so lange, bis jede weitere Verschiebung den Helligkeitsabstand vergrösserte. Das durch das betreffende Fenster sichtbare Grau der Scala sollte dann von gleicher Helligkeit sein, wie das farbige Papier.— Ich muss gegen diese Methode Bedenken erheben. Die grauen Fenster nämlich unterliegen den Wirkungen des simultanen und — da man ja, um zu vergleichen, den Blick wandern lassen muss — des successiven Farbencontrastes, und zwar um so mehr, je kleiner sie sind. Sie ändern also Ton und Helligkeit, wovon ich mich durch Wiederholung der Versuche überzeugt habe. Im Allgemeinen wird somit nicht jenes Grau von gleicher Helligkeit sein, welches v. Brücke dafür hält. Ich bin in der That, indem ich analoge Versuche mit durchlöcherten Pigmentpapieren machte, zu Resultaten gelangt, die mit meinen früher erwähnten Bestimmungen nie übereinstimmten, obwohl ich dieselben Papiere und die gleiche Scala benützte und die Versuche von denselben Beobachtern unter möglichst gleichen Beleuchtungsverhältnissen wiederholen liess. Bei längerem Betrachten macht sich übrigens auch die simultane Farbeninduction geltend und stört den Helligkeitsvergleich. Jedoch von all dem ganz abgesehen, haftet der Methode noch ein anderer Mangel an. Die Entfernung des Beobachters ändert nämlich das Phänomen im selben Sinne, in welchem bei unseren Versuchen die Minderung der allgemeinen Beleuchtung in der Dunkelkammer die Erscheinung änderte. Wir sahen, dass, wenn in Folge herabgesetzter Beleuchtung ein Pigment seine Farbe verlor und grau erschien, die Analyse dieses Grau uns kein Mass für die Helligkeit, die das Pigment bei Taglicht hat, abgibt, sondern nur ein Mass seiner weissen Valenz. Wird die Verdunkelung nicht so weit getrieben, sieht man also noch „etwas Farbe", so repräsentirt das betreffende Grau der Scala zwar nicht die weisse Valenz des Pigmentes, aber ebenso wenig dessen Helligkeit bei Tagesbeleuchtung.

Was aber hier die Verdunkelung leistet, Ähnliches bewirkt auch die mit der Entfernung des Beobachters zunehmende Kleinheit des farbigen Feldes, beziehungsweise die je nach der Farbe mehr oder minder mangel-

---

[1] v. Brücke, „Über einige Consequenzen der Young'schen Theorie" in den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. mathem.-nat. Classe, Bd. LXXXIV, S. 435 ff.

hafte Accommodation des Auges, wobei insbesondere auch dessen Chromasie in Betracht kommt, so dass eine genaue Messung der Helligkeit nicht mehr möglich ist.

Immer zeigt sich also, dass in Bezug auf mittlere Stufen der farblosen Empfindungsreihe[1] Roth und Gelb aufhellend, Blau und Grün verdunkelnd wirken. Da nun dies der Fall ist, während alle vier Farben auf gleiche weisse Valenz gebracht sind, so dürfen wir den Schluss ziehen, dass die ersten zwei Farben als solche, d. i. abgesehen von der etwaigen gleichzeitigen Weissempfindung, heller sind als die beiden letzten.

Es fragt sich nun weiter, welche von den beiden erhellenden Farben (Roth und Gelb) unter den genannten Umständen stärker erhellt und welche von den beiden verdunkelnden stärker verdunkelt. Ist dies bestimmt, so lassen sich die vier Hauptfarben nach ihrer Helligkeit ordnen. Leider scheint mir diese Frage vorläufig nicht exact zu beantworten. Denn offenbar hängt der Grad der Aufhellung nicht allein von dem Ton der Farbe, sondern auch von ihrer (phänomenalen) Sättigung ab. Ist die Farbe gesättigter, ist also mehr Farbe im engeren Sinne vorhanden, so wird sich der erhellende, beziehungsweise verdunkelnde Einfluss derselben in höherem Grade geltend machen, umgekehrt im Falle geringerer Sättigung. Es ist das von vornherein zu erwarten, lässt sich aber auch mit Hilfe der Chevreul'schen Scala leicht nachweisen. Die Verschiebung nach der helleren Seite der Scala, die das Blau erfährt, wenn der Raum verdunkelt und das Auge adaptirt

[1] Der Grund dieser Einschränkung ist klar. Setzen wir nämlich den 'all, wir besässen ein farbiges — etwa blaues — Pigment, dessen Weissalenz = 0 wäre, ferner ein Pigmentschwarz, das absolut kein Licht ausendet. Das blaue Pigment würde dann, wenn man es an Stelle eines eliebigen Sectors des Schwarz treten liesse, offenbar nicht mehr verunkeln, was ja ganz absurd wäre. Wir brauchen übrigens nicht gerade iesen extremen Fall anzunehmen. Auch bei sehr geringer weisser Valenz ird die Wirkung eine analoge sein. Erst von einer gewissen Grösse der eissen Valenz an wird sich die verdunkelnde Wirkung des Blau geltend achen. Ähnliches gilt dann mutatis mutandis auch von den erhellenden 'arben. Würde man die relative Grösse der weissen Valenz ermitteln, bei elcher jede einzelne Grundfarbe weder beim Wachsthum, noch bei der bnahme der Sättigung etwas in der Helligkeit des Phänomens ändert, so äre vielleicht damit eine Methode gefunden zu absoluten Bestimmungen er specifischen Helligkeiten zu gelangen.

wird, ist um so grösser, ein je gesättigteres Blau man wählt. Verschiebt sich nun ein gewisses Blau stärker als ein bestimmtes Grün, so kann der Grund entweder darin liegen, dass die specifische Helligkeit des Blau eine geringere oder aber dass das Pigment gesättigter ist. Um also einen Schluss auf die geringere specifische Helligkeit des Blau machen zu dürfen, müsste man den Einfluss des Sättigungsgrades eliminiren können, man müsste ein Mittel haben die Sättigung der Empfindung zu messen. Ein solches Mittel ist aber bis jetzt nicht gefunden worden; und so lässt sich vorläufig nicht exact entscheiden, ob Blau dunkler ist als Grün oder umgekehrt und ebenso bei Gelb im Vergleich mit Roth.[1]

Nur so viel scheint also sicher, dass das Farbenpaar Roth und Gelb specifisch heller ist als das Farbenpaar Blau und Grün. Dieses Verhalten der vier Grundfarben lässt sich durch das ganze Continuum der Spectralfarben verfolgen. Zu dem Ende habe ich zunächst die Curve der weissen Valenzen der einzelnen homogenen Lichter eines gewissen dioptrischen Spectrums construirt. Das kreisrunde Gesichtsfeld des dazu verwendeten Spectralapparates mit gerader Durchsicht war zur Hälfte von farblosem Licht ausgefüllt, dessen Helligkeit durch Verengung oder Erweiterung eines Spaltes beliebig geregelt werden konnte.

---

[1] Sollte ich auf Grund blosser Schätzung ein Urtheil darüber aussprechen, so würde ich Gelb für heller als Roth, Blau für dunkler als Grün bezeichnen, jedoch ersteres mit grösserer Zuversicht: das von mir verwendete rothe Pigment scheint mir nämlich entschieden gesättigter als das gelbe und dennoch zeigt ersteres bei dem Versuche mit der Scala eine kleinere, in einzelnen Fällen gleich grosse, nie aber grössere Verschiebung nach der dunkleren Seite der Scala, sobald die Beleuchtung herabgesetzt und das Auge adaptirt wird. Auch fallen die Urtheile von Laien immer in unserem Sinne aus. Goethe, den ich, soweit es auf die blosse Beschreibung eines unmittelbaren Eindruckes ankommt, wohl als Gewährsmann betrachten darf, nennt Gelb „die nächste Farbe am Licht"; „sie steigere sich", heisst es ein andermal „durch Verdichtung und Verdunklung" ins Röthliche etc. In Bezug auf Blau und Grün kann ich aus dem Unterschiede in der Verschiebung auf der Scala keinen Schluss ziehen, da das benützte grüne Pigment ungleich weniger gesättigt war als das blaue. Dennoch würde ich nach dem unmittelbaren Eindruck, den Pigmente von ähnlicher Sättigung machen, Grün für heller erklären: dazu stimmt das Urtheil der weit überwiegenden Majorität und auch die Ansicht Goethe's. Doch lege ich dieser Schätzung wenig Werth bei.

Die andere Hälfte der Gesichtsfeldes konnte man durch Drehung des Prismas (mit Hilfe einer Mikrometerschraube) mit jeder beliebigen Spectralfarbe ausfüllen.

Der Collimatorspalt empfing sein Licht von einem Schirm aus weissem Barytpapier; der Spalt für das farblose Licht wurde von dem Spiegelbild des Barytschirmes beleuchtet; man macht sich auf die Weise von den etwaigen Änderungen der Tagesbeleuchtung unabhängig, da diese in gleichem Masse beide Theile des Gesichtsfeldes treffen.

Wie bereits früher erwähnt, muss das beobachtende Auge durch längeren vollständigen Verschluss für farbloses Licht stark empfindlich gemacht und auch zwischen je zwei Beobachtungen immer wieder ausgeruht werden, was am besten erreicht wird, wenn der Experimentirende in einer kleinen Dunkelkammer sitzt, in welche das Ocular des Apparates hineinragt. Ein runder Ausschnitt, der mit einem schwarzen Ärmel versehen war, ermöglichte es dem Beobachter, die eine Hand ausserhalb des Kastens zu bewegen und so die Helligkeitseinstellungen selbst zu machen. Die Drehung des Prismas und die Ablesungen mussten von einem Gehilfen besorgt werden. Der Versuch wurde nun in der Weise ausgeführt, dass der Beobachter für eine möglichst grosse Anzahl von Stellungen des Prismas Gleichungen zwischen ler objectiv farbigen und farblosen Hälfte des Sehfeldes ierstellte. Wie bereits bemerkt, werden unter den obwaltenden Jmständen die Farben des Spectrums farblos gesehen, als Weiss oder Grau von wechselnder Helligkeit. Indem nun der Beobachter das Quantum des farblosen Lichtes durch Änderung des etreffenden Spaltes variiren kann, ist er im Stande für jede Stellung des Prismas eine vollständige Gleichung zwischen eiden Sehfeldhälften herzustellen. Hienach wird also die Weite es Spaltes für das farblose Licht, sobald beide Felder gleich emacht worden sind, als Mass für die weisse Valenz der etreffenden Spectralfarbe gelten können.

In ganz ähnlicher Weise lässt sich auch die Helligkeits-u r v e des Spectrums bestimmen; man braucht nur die vorhergehene Adaptation des Auges zu unterlassen, und die Beleuchtung zu rhöhen. Hiebei handelt es sich natürlich nicht um eigentliche leichungen, sondern nur darum, für jede einzelne Spectralfarbe

jenes Grau oder Weiss zu finden, welches mit ihm gleich hell erscheint, was bekanntlich bis zu einem gewissen Grade möglich ist. Im Übrigen wird vorgegangen wie bei der Bestimmung der weissen Valenz.[1]

In der beiliegenden Tafel stellt die Curve I die weissen Valenzen, die Curve II die Helligkeiten der einzelnen Lichter eines und desselben dioptrischen Spectrums bei diffuser Tagesbeleuchtung dar.[2]

Der Vergleich beider Curven bestätigt — wie wir sogleich sehen werden — die nach den früheren Methoden gewonnenen Resultate. Ehe ich die Curven discutire, möchte ich aber noch auf zwei Punkte aufmerksam machen.

1. Die Gestalt der Curven hängt von individuellen Versuchsbedingungen ab (Dispersion, Zusammensetzung des vom Barytpapier ausgesandten Lichtes). Da es uns jedoch hier nur auf den Vergleich beider Curven ankommt, und die eben genannten Bedingungen für beide Spectren dieselben waren, so leidet die Allgemeingiltigkeit der aus dem Vergleiche gezogenen Schlüsse darunter keineswegs. Desshalb habe ich auch die Reduction auf das Interferenzspectrum unterlassen.

2. Die objective Beleuchtungsintensität musste für die Curve der weissen Valenzen nothwendig eine etwas andere sein, als für die Helligkeitscurve; dies gilt sowohl für die Beleuchtung des objectiv farbigen, wie des farblosen Theiles des Sehfeldes. Daraus geht schon hervor, dass ein directer Vergleich zweier homologer Ordinaten, die verschiedenen Curven angehören, nicht statthaft ist. Gleichwohl dürfen die Formen beider Curven, die Lagen der Maxima, die Arten des Auf- und Absteigens beider Äste mit einander verglichen werden, denn hier handelt es sich nur um den Vergleich von Relationen.

Dabei fällt nun vor Allem auf, dass das Maximum der Helligkeitscurve gegen das weniger brechbare Ende des Spec-

[1] Ich habe sowohl hier wie bei der Curve der weissen Valenzen für jede einzelne Prismenstellung mehrere Einstellungen gemacht — mindestens drei, wo diese zu sehr von einander differirten, bis zu zehn — und daraus den Durchschnitt gerechnet.

[2] Die Einknickungen in den Curven sind auf Rechnung von Beobachtungsfehlern zu setzen, die trotz der grösseren Übung — ich hatte vor den mitgetheilten etwa zehn Curven ermittelt — nicht ganz zu vermeiden waren.

trums hin verschoben ist; es liegt im Gelb, während die Curve der weissen Valenzen im Grün ihren Höhepunkt erreicht. Dies erklärt sich ganz leicht aus unserer Annahme, dass die specifische Helligkeit des Grün eine viel geringere ist als die des Gelb, dass sonach das wachsende Auftreten des ersteren ein Dunklerwerden der Empfindung zur Folge hat, das des letzteren eine Erhellung.[1] Im Orange wirken die specifischen Helligkeiten der Partialempfindungen (Roth und Gelb) im gleichen Sinne (also erhellend), ganz übereinstimmend mit dem steileren Ansteigen der Helligkeitscurve; dem spectralen Roth entsprechen in der Helligkeitscurve relativ grössere Ordinaten als in der Curve der weissen Valenzen, und zwar kommt hier die specifische Helligkeit des Roth desshalb ganz besonders zur Geltung, weil, wie schon Hering betont hat, die weisse Valenz spectralrother Lichter eine sehr geringe ist. Im entgegengesetzten Sinne wie bei Roth und Gelb äussert sich die specifische Helligkeit bei Grün und Blau. Dass der Stelle des Maximums in der Curve der weissen Valenzen eine relativ kleine Ordinate in der Helligkeitscurve entspricht, wurde bereits hervorgehoben. Dasselbe Verhalten zeigen die beiden Curven im weiteren Verlauf ihrer absteigenden Äste: stets haben die Ordinaten der Helligkeitscurve geringere relative Grösse als in der Curve der weissen Valenzen. Die Differenzen werden gegen das brechbarere Ende zu kleiner, da einerseits das im Violett enthaltene Roth die verdunkelnde Wirkung des Blau zum Theil aufhebt, anderseits die Sättigung der Empfindung hier so gering wird, dass die specifische Helligkeit der Farbe für die Gesammthelligkeit des Phänomens immer mehr an Bedeutung verliert, bis schliesslich, wenn die Farbe aufhört merklich zu sein, beide Curven in Eine

---

[1] Wie ich in der Anmerkung zu S. 105 erwähnt habe, kann die specifische Helligkeit sich in dieser Weise nur äussern, wenn die weisse Valenz des betreffenden Lichtes innerhalb gewisser Grenzen liegt. Diese Einschränkung, die ich in allen Fällen, wo ich schlechtweg von einem verdunkelnden, resp. erhellenden Einfluss des im eigentlichen Sinne farbigen Theiles einer Empfindung spreche, gegenwärtig zu halten bitte, bezieht sich natürlich nicht auf die Allgemeingiltigkeit des Satzes von den verschiedenen specifischen Helligkeiten, sondern nur auf deren Wirkung auf die Helligkeit des Gesammtphänomens.

zusammenlaufen. Bis zum äussersten Ende des Roth hingegen ist der Vergleich desswegen nicht durchzuführen, weil die weissen Valenzen bereits viel früher so gering werden, dass keine Unterschiede mehr erkennbar sind; die entsprechende Curve würde somit wegen der geringen Unterschiedsempfindlichkeit, die für so hohe Grade von Dunkelheit besteht, keine thatsächliche Bedeutung haben.

Ich füge diesen beiden Curven zwei weitere bei,[1] die ich bei Gaslicht bestimmt habe. Obwohl von den bei Tageslicht ermittelten verschieden — entsprechend der verschiedenen physikalischen Zusammensetzung des Gaslichtes — zeigen sie doch, mit einander verglichen, ein ähnliches Verhalten wie die bei diffusem Tageslicht construirten.

Wie nun die mit normalem Farbensinn Begabten (Farbentüchtigen), bei herabgesetzter Beleuchtung und genügender Adaptation, von sämmtlichen Spectralfarben nur deren farblose Antheile empfinden, so gilt dies, bei beliebigem Beleuchtungsgrad und beliebiger Stimmung des Sehorgans, für die partiell Farbenblinden in Bezug auf diejenigen Qualitäten, durch deren Mangel sie sich eben von den Farbentüchtigen unterscheiden. Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die Gleichung, die ein Rothgrünblinder zwischen Roth und Grau bildet, ungefähr mit der entsprechenden Weissvalenzbestimmung (Adaptationsgleichung) des Farbentüchtigen übereinstimmt; nur ungefähr natürlich, da sich unter den Farbenblinden ebensowohl wie unter den Farbentüchtigen individuelle Verschiedenheiten zeigen müssen, die durch die verschiedenen chromatischen Absorptionsverhältnisse in den brechenden Medien des Auges und in der macula lutea bedingt sind.[2]

Soweit es sich nun um Roth und Grün handelt, muss die Helligkeitscurve des Farbenblinden mit der Curve der weissen Valenzen, wie sie für einen Farbentüchtigen (bei gleichen chromatischen Absorptionsverhältnissen im Auge) gilt, annähernd stimmen. Wir werden also erwarten, dass die Ordinaten der

---

[1] Die Curven III und IV.

[2] Vergl. Hering, „Über individuelle Verschiedenheiten des Farbensinnes" im naturw. Jahrb. „Lotos", Neue Folge, VI. Bd.

Curve im Roth eine geringere, im Grün eine gesteigerte relative Grösse besitzen, verglichen mit den entsprechenden Ordinaten in der Helligkeitscurve des Farbentüchtigen.

In der That ist dies auch der Fall, wie sich aus der Betrachtung der Curven V und VI ergibt, die Herr stud. med. Otto K., ein Rothgrünblinder (und zwar von der Varietät der sog. „Rothblinden") zu ermitteln so freundlich war. Die erste der beiden Curven ist bei diffusem Tageslicht construirt und muss demnach mit der für mich giltigen Curve II verglichen werden, die zweite, bei Gaslicht construirte, ist mit meiner Curve IV zu vergleichen. Im Roth fehlt Herrn K. ein erhellender, im Grün ein verdunkelnder Factor, daher seine Helligkeitscurve verglichen mit der meinigen schon aus diesem Grunde, also abgesehen von etwaiger Verschiedenheit der Absorptionsbedingungen im Auge, an der ersteren Stelle niedriger, an der letzteren etwas höher ist, also in Bezug auf diese beiden Stellen eine Abweichung von meinen Helligkeitscurven im selben Sinne zeigt, wie meine Weissvalenzcurven (I und III). Bei einem total Farbenblinden würde die Helligkeitscurve ohne Zweifel mit der Curve der weissen Valenzen, wie sie für den Farbentüchtigen gilt, zusammenfallen (gleiche Absorptionsverhältnisse vorausgesetzt).

Anmerkung. Ich brauche wohl kaum zu erwähnen, dass, wenn ich hier von Helligkeitscurven spreche, ich keineswegs Curven der specifischen Helligkeiten der einzelnen Farbentöne meine, sondern nur Curven der Gesammthelligkeiten, die sich also aus den specifischen Helligkeiten der einzelnen Farbentöne und aus den gleichzeitig mit ihnen gegebenen Helligkeiten der farblosen Partialempfindungen zusammensetzen, welch' letztere durch die weissen Valenzen zwar mitbestimmt, doch aber nicht allein von ihnen, sondern auch von den Sättigungsgraden (an denen ja auch das Schwarz theilhat) abhängig sind.

III. Verhältniss der vorstehenden Beobachtungen zur Young-Helmholtz'schen Dreifasertheorie und zu Hering's Theorie der Gegenfarben.

Die mitgetheilten Untersuchungen sind insofern unabhängig von irgend einer der bestehenden Farbentheorien, als sie sich lediglich auf die analysirende Beschreibung der jedermann — sofern er nur mit normalem Farbensinn ausgestattet ist —

zugänglichen Phänomene beschränken, ohne Rücksicht auf etwaige Hypothesen ihrer Entstehung. Der Weg, den ich dabei betreten, die rein phänomenale Analyse der Gesichtsempfindungen, das völlige Abstrahiren von Eigenschaften und Beziehungen der physikalischen Antecedentien und der daran geknüpften physiologischen Vorgänge ist, wie man sieht, kein anderer als die von Kries verschmähte „subjective Methode", dieselbe, der sich Hering mit Erfolg bedient hat. Wenn ich dem letztgenannten Forscher hierin folge, so thue ich dies, weil mir überhaupt keine andere Methode zum Ziele zu führen scheint; für seine Theorie von der Entstehung der Gesichtsempfindungen ist jedoch dadurch nichts präjudicirt.

Dies schliesst natürlich nicht aus, dass die vorliegenden Untersuchungen mit einer Theorie vereinbar sind, mit einer andern in Widerspruch stehen; ja gerade die Unabhängigkeit des Raisonnements verleiht ihnen die Kraft mit zur Entscheidung für die eine oder andere beizutragen.

Von den ins Einzelne durchgeführten Farbentheorien erfordern heute nur zwei besondere Berücksichtigung: die Theorie der Gegenfarben, die Hering aufgestellt hat, und die sogenannte Dreifasertheorie, die von Thomas Young erfunden, von Helmholtz der Vergessenheit entrissen und auf die bis dahin bekannten Erscheinungen im Gebiete der Farbenempfindungen angewendet wurde. Keine der beiden Theorien stützt sich auf anatomisch nachgewiesene Thatsachen und auf physiologisch erkannte Functionen — woraus ihnen natürlich kein Vorwurf erwächst —, keine kann daher auch ihre Rechtfertigung in etwas Anderem als in der Erklärung der bekannten Phänomene finden.

Wir wollen am Schlusse dieser Arbeit einen prüfenden Blick auf beide Theorien werfen, inwieweit jede von ihnen den mitgetheilten Thatsachen Rechnung zu tragen im Stande ist.

Wir haben gefunden, dass die scheinbare Helligkeit einer Farbe (eines farbigen Lichtes) nicht bloss von der Grösse ihrer weissen und ihrer farbigen Valenz abhängt, sondern auch von der specifischen Helligkeit des dieser farbigen Valenz entsprechenden Farbentones. Es zeigte sich, dass sich die weisse Valenz einer objectiven Farbe messen lässt, wenn wir die Empfindlich-

keit des Sehorganes für diese weisse Valenz so hoch steigern, dass in der Gesammtempfindung der farbige Bestandtheil vom farblosen völlig übertönt wird, daher jetzt eine Gleichung zwischen dem Pigmentlicht und einem von vornherein farblos erscheinenden Lichte möglich wird. Weiter zeigte sich, dass, wenn wir durch passende Vermischung eines farblosen Lichtes mit einem farbigen die farbige Valenz des objectiven Mischlichtes vergrösserten, während wir die weisse Valenz constant erhielten, die Helligkeit des Gemisches je nach dem Tone der Farbe grösser (Gelb und Roth), oder kleiner (Blau und Grün) wurde. Diese Verschiedenheit des Helligkeitseffectes drängte dann zur Annahme einer verschiedenen specifischen Helligkeit, welche Annahme durch den Vergleich der spectralen Helligkeits- und Weissvalenzcurven sowie durch die Betrachtung der für Rothgrünblinde bestehenden Helligkeitscurven durchaus bestätigt wurde.

Den Resultaten unserer Untersuchung kann eine Hypothese für die Entstehung der Farbenempfindungen nur dann gerecht werden, wenn sie annimmt, dass die sogenannten farblosen Empfindungen (Weiss, Grau, Schwarz) relativ unabhängig von den Farbenempfindungen im engeren Sinne hervorgebracht werden können; sei es, dass sie Functionen einer gesonderten Substanz sind, sei es, dass sie durch eine heterogene Function derselben Substanz erzeugt werden.

Vor Allem ist es die gesonderte Erregbarkeitsänderung für Weiss, die eine solche Annahme fordert; diese Thatsache kann von keiner Hypothese erklärt werden, welche die Entstehung der farblosen Empfindungen aus dem Zusammenwirken von Processen herleitet, die, wenn sie einzeln auftreten, Farbenempfindungen (im engeren Sinne) auslösen würden (Young-Helmholtz'sche Theorie). Denn einer solchen Theorie zufolge müsste sich ja, wenn das Organ durch längere Zeit von jeder Einwirkung objectiven Lichtes geschützt wird, die Erregbarkeit der Farben empfindenden Nerven in gleichem Masse steigern; wird das Auge dann der Wirkung schwacher farbiger, etwa grüner Lichtstrahlen ausgesetzt, so erregen diese infolge der gesteigerten Erregbarkeit in hohem Masse eine gewisse Art von Fasern, hier also die grünempfindenden, in relativ geringem die übrigen; es wären somit durchaus günstige Bedingungen für das

Entstehen der Empfindung Grün gegeben, während doch der Versuch zeigt, dass gerade das Gegentheil der Fall ist.

Wie dies vom Standpunkt der Theorie der Gegenfarben erklärt werden muss, ist leicht einzusehen. Da nämlich ihr zufolge jede Art von Lichtstrahlen auf die schwarzweisse Substanz dissimilirend wirkt, befindet sich diese bei Tage — wenn man das Organ nicht eigens ausruhen lässt — stets im Zustand einer herabgesetzten Dissimilirungsdisposition, d. h. es ist ein grösserer weisser Reizwerth erforderlich, um eine Weissempfindung von bestimmtem Gewicht zu erzeugen, als wenn durch längeren Ausschluss von objectivem Licht die *D*-Disposition (Erregbarkeit für weissen Lichtreiz) gesteigert ist. Während also die weissempfindende Substanz bei Tage immer mehr oder minder „ermüdet“ ist, gilt im allgemeinen nicht dasselbe von den farbigempfindenden Sehsubstanzen, da sich dem herumschweifenden Blicke alle möglichen Farben bieten und also die Veränderung, welche die eine Farbe in der bezüglichen Sehsubstanz herbeiführt, durch die Wirkung der Gegenfarbe wieder ausgeglichen wird. Eine wesentliche Änderung der Erregbarkeitsverhältnisse der farbigempfindenden Substanzen wird also auch im hellbeleuchteten Raume solange nicht eintreten können, als nicht in dem Lichte desselben irgend eine farbige Valenz überwiegend vertreten ist.

Für die Erregbarkeit der rothgrünen und blaugelben Substanz ist also der Aufenthalt im Dunklen ohne wesentliche Bedeutung, nicht so für die schwarzweisse. Demnach hat — gleichen Reiz vorausgesetzt — das Weiss einen grösseren Antheil an der Gesammtempfindung, wenn das Auge längere Zeit ausgeruht war; ja sein Antheil kann so überwiegend werden, dass die Farbenempfindung im engeren Sinne unter der Schwelle bleibt.

Soll die Erregbarkeit für eine bestimmte Farbe, etwa für Roth gesteigert werden, so muss man jedoch andere Bedingungen für die betreffende Substanz, hier also für die rothgrüne, schaffen, wie im vorerwähnten Falle für die schwarzweisse. Wegen der überwiegenden Grösse der schwarzweissen Substanz genügt es, letztere ins „autonome“ Gleichgewicht[1] zwischen *D* und *A* zu bringen, wenn man ihre Erregbarkeit so steigern will, dass neben

[1] Darunter ist das Gleichgewicht zwischen der ohne äussere Reize vor sich gehenden Dissimilation und Assimilation zu verstehen.

hr die Farbenempfindungen unter der Schwelle bleiben oder
loch überhaupt einen geringen Antheil an der Gesammtempfin-
lung haben. Die farbigempfindenden Substanzen hingegen
chwanken zwar in Folge der Erregungen durch die verschie-
lenen farbig wirkenden Lichter, wie sie von den Gegenständen
nserer Umgebung in stetem Wechsel zum Auge gelangen,
eständig um ihr autonomes Gleichgewicht, erfahren aber dabei
ie eine wesentliche Änderung ihrer Werthigkeit und müssen
aher durch äussere *A*- oder *D*-Reize in Bezug auf ihre *D*-
espective *A*-Disposition gehoben werden, um einen höheren Grad
on *D*- beziehungsweise *A*-Erregbarkeit zu erlangen; mit anderen
Vorten: man muss, um einer gewissen Farbe mehr Geltung zu
erschaffen, vorher die Gegenfarbe wirken lassen. Es wäre in
ich unrichtig und der Theorie der Gegenfarben, wie sie Hering
ufgestellt, zuwider, wenn man sagte: das Schwarz des ver-
unkelten Raumes disponirt die schwarzweisse Substanz ebenso
ır Weissempfindung, wie die Wirkung rother Strahlen die roth-
rüne Substanz zur Grünempfindung disponirt. In sich unrichtig:
enn das Dunkel des Raumes wirkt gar nicht; mit Hering's
heorie in Widerspruch: denn die schwarzweisse Substanz ist
ach genügendem Aufenthalte im Dunkel im autonomen Gleich-
ewicht, die rothgrüne hingegen nach längerer Einwirkung rothen
ichtes nicht, da ihre *D*-Disposition herabgesetzt und sie für
Reize erregbarer ist.[1]

Die Dreifasertheorie hatte, wie wir gesehen haben, für die
hatsache einer gesonderten Erregbarkeitsänderung für weissen
chtreiz keine Erklärung.

Weiter ist sie aber auch nicht im Stande über die Thatsache
ıskunft zu geben, dass die Helligkeit eines durch Mischung com-
ementärer Farben erzeugten Grau durch die weissen Valenzen
r gemischten Lichter vollkommen bestimmt wird. Wir haben,
den Gang der Untersuchung nicht zu unterbrechen, darauf
ch nicht hingewiesen. Ich will dieses Factum jetzt erwähnen,
es für die Theorie der Gegenfarben entscheidend ist.

Bekanntlich erzeugen dieser letzteren Theorie zu Folge com-
ementär gefärbte Lichter desshalb nur farblose Empfindung,

[1] Vgl. Hering: „Zur Theorie der Vorgänge in der lebendigen Sub-
nz" im naturw. Jahrb. „Lotos" Bd. IX, 1888.

weil sie sich in Betreff ihrer Wirkung auf die farbigempfindenden Substanzen aufheben.[1]

Der Theil der Sehsubstanz also, dessen Änderungen Farbenempfindungen zur Folge haben, wie sie durch jede einzelne der zwei complementären Strahlenarten entstehen würden, bleibt in Ruhe, ähnlich wie ein Punkt in Ruhe bleibt, auf den zwei gleiche und entgegengesetzte Kräfte wirken. Da aber jede Art von farbigen Lichtstrahlen auch auf jene Substanz wirkt, an deren Veränderung die farblosen Lichtempfindungen geknüpft sind, so werden complementäre Lichter bei gleichzeitiger Einwirkung auf das Sehorgan nicht einfach ohne Wirkung auf dasselbe sein, sondern es wird die Wirkung auf die schwarzweisse Sehsubstanz übrig bleiben, die sich in der Empfindung als Grau äussert. In diesem Sinne sagt Hering: „Zwei objective Lichtarten, welche zusammen Weiss geben, sind also nicht als „complementäre“, sondern als antagonistische Lichtarten zu bezeichnen, denn sie ergänzen sich nicht zu Weiss, sondern lassen dieses nur rein hervortreten, weil sie als Antagonisten sich gegenseitig ihre farbige Wirkung unmöglich machen.“[2]

Ist Hering's Ansicht richtig, so muss es für den Effect offenbar gleichgiltig sein, ob zwei complementäre Farben gemischt werden, oder ob man an Stelle jeder der beiden Farben ein Grau von gleicher Weissvalenz treten lässt. Denn wenn zwei Lichter in Bezug auf ihre farbigen Valenzen sich in ihrer Wirkung auf die Empfindung aufheben, so kann es für die letztere nichts ändern, wenn man die farbigen Valenzen gleich von vornherein ausschliesst.

Diese nothwendige Consequenz aus der Theorie der Gegenfarben wird durch das Experiment in unzweifelhafter Weise bestätigt. Ich habe zu diesem Behufe vermittels der bereits mehrfach erwähnten Helligkeitsscala für jede der verwendeten Farben dasjenige Grau ermittelt, welches mit der betreffenden Farbe gleiche weisse Valenz hatte. Zugleich hatte ich für jede Stufe der Scala eine ihr vollkommen

---

[1] Mit Rücksicht auf die entgegengesetzten Processe, die sie erzeugen, wenn jedes für sich wirkt, nennt sie Hering „antagonistisch“.

[2] Hering „Zur Lehre vom Lichtsinne“, VI. Mittheilung, §. 42, S. 121.

gleiche graue Scheibe ausschlagen lassen.[1] (Dieselben waren kleiner als die farbigen Scheiben, wie ich sie sonst zu Versuchen am Kreisel verwendete.) Zunächst wurde nun aus zwei oder mehr Farben ein Grau gemischt, sodann wurden auf die farbigen Scheiben ebensoviel kleinere graue aufgesetzt, und zwar in der Weise, dass auf jedem farbigen Sector ein gleich grosser grauer Sector zu liegen kam, der mit dem entsprechenden farbigen in Bezug auf die Weisswirkung äquivalent war und ihn theilweise deckte. Beide Mischungen waren einander vollkommen gleich.[2]

In der That tritt also das Grau nur als Restphaenomen hervor.

Dieses Verhalten steht mit der Theorie von Helmholtz zwar nicht in Widerspruch, es lässt sich aber aus ihr in keiner Weise erklären.

Unvereinbar mit ihr ist hingegen die verschiedene specifische Helligkeit der Farben. Die Annahme, dass „in den drei Arten von Nerven die Empfindungsstärke eine verschiedene Function der Lichtstärke sei",[3] führt, zusammengehalten mit den übrigen

---

[1] Ich habe durch einen Lithographen die Übergänge zwischen Schwarz und Weiss in etwa 40 Stufen herstellen lassen. Aus jedem der einzelnen Papiere wurde ein Streifen zur Anfertigung der Scala und eine Scheibe für Mischungsversuche geschnitten.

[2] Für das Gelingen dieses Versuches ist es sehr wesentlich, dass er unter genau denselben Reflexionsverhältnissen gemacht werde, welche bei der Bestimmung der weissen Valenz bestanden. Man wird also, ob man nun die letztere mit der Kreiselmethode oder mit Hilfe der Scala ausführt (die Resultate stimmen ja überein), die Lage der Lichtquelle, die der Pigmente und der Scala, sowie die Stellung des Kopfes — letztere mittels eines Kopfhalters — fixiren. Macht man dann den oben beschriebenen Versuch, so müssen die Scheiben des Kreisels genau an den Ort der Scala (beziehungsweise der zur Weissvalenzbestimmung benützten Scheiben) treten, vor Allem in derselben Ebene liegen wie diese, während der Ort der Lichtquelle und des Kopfes unverändert bleibt. Indem ich anfangs diese Cautelen ausser Acht liess, brachte ich nie eine vollständige Gleichung zwischen der Mischung der farbigen Sectoren und jener der grauen von gleicher Weissvalenz zu Stande, da ich vor allem die Scala in horizontaler Lage verwendete, während die Scheiben des Kreisels aufrecht standen. Sorgte ich aber für möglichste Gleichheit aller Versuchsumstände, so stimmten beide Gemische vollkommen überein.

[3] Physiol. Opt. S. 320.

Voraussetzungen, die diese Theorie macht, zu Consequenzen, die der Erfahrung widersprechen; so vor allem zu der Annahme, „dass das Sonnenlicht, welches wir bei Tage als das normale Licht betrachten, selbst bei verschiedener Lichtstärke in ähnlicher Weise seine Farbe ändern muss, wie die andern weissen oder weisslichen Farbenmischungen, mit denen wir es vergleichen".[1] Dies mag wohl zur Erklärung dienen, warum complementäre Mischungen bei beliebiger Steigerung oder Abschwächung der Beleuchtung weiss (beziehungsweise grau) zu sein scheinen, indem das verglichene Weiss analoge Änderungen des Tones durchmacht und nur in Folge einer Täuschung immer für Weiss gehalten wird. Die nothwendige Consequenz aber wäre, dass zwei Theile einer weissen Pigmentfläche, die durch verschiedene Neigung gegen das Sonnenlicht sehr verschieden stark beleuchtet werden, denn doch eine Verschiedenheit des Farbentones erkennen lassen müssten, da der unmittelbare Vergleich eine Täuschung solcher Art, wie sie Helmholtz hier annimmt, ausschliessen müsste; und zwar insbesondere dann, wenn das ganze übrige Gesichtsfeld verdunkelt ist, also die Vergleichung mit andern sichtbaren Dingen unmöglich wird, und es eine sogenannte „allgemeine Beleuchtung" des Gesichtsfeldes nicht gibt. Ausserdem würden sich die beiden Farbentöne (Gelb und Blau) durch den Contrast gegenseitig heben. Von alldem zeigt das Experiment nichts.[2] Die Annahme also, dass für verschiedene Farben die „Intensität" der Empfindung eine verschiedene Function der Lichtstärke sei, genügt unter Voraussetzung der Young'schen Theorie offenbar nicht. (Ich will ganz

[1] L. c. p. 319.

[2] Man überzeugt sich davon leicht, wenn man auf die Platten des S. 85. beschriebenen Apparates je eine mit weissem Barytpapier überzogene Glastafel legt und die Platten so stellt, dass die eine möglichst günstig, die andere hingegen schwach beleuchtet wird. Setzt man überdies zwischen jedes Auge und das entsprechende Loch des Kastens eine Röhre, so kann von einer „allgemeinen Beleuchtung" nicht die Rede sein. Somit könnte die von Helmholtz angenommene Täuschung nicht zu Stande kommen, und der sichtbare Theil der stark beleuchteten Platte müsste gelb, der der schwach beleuchteten violett (oder blau) erscheinen. Keines von beiden ist jedoch der Fall; man sieht nichts anderes als zwei farblose Scheiben von verschiedener Helligkeit.

absehen von dem Umstand, dass es nach den mitgetheilten Thatsachen eine Curve für Blau sein müsste, die am raschesten ansteigt und nicht für Violet).

Auch die angeführten Helligkeitscurven der sogenannten Rothblinden sind vom Standpunkte der Helmholtz'schen Theorie nicht vollkommen zu discutiren. Wie erklärt es sich z. B., dass das Maximum dieser Curven nahezu an derselben Stelle des Spectrums liegt wie beim Farbentüchtigen, nämlich im Gelb? Wenn die Empfindung dieser Farbe wirklich durch eine mässig starke Erregung der roth- und grünempfindenden Fasern bei schwacher Erregung der violettempfindenden erzeugt wird,[1] müsste nicht der Ausfall der rothempfindenden Fasern einen abschwächenden Einfluss auf die „Intensität" des Gelb ausüben? Ich übergehe alle Einwände, die sich aus dem Factum der gleichzeitigen Grünblindheit ergeben, ist doch diese Thatsache an und für sich geeignet, die Dreifasertheorie zum mindesten höchst unwahrscheinlich zu machen.[2]

Die Theorie der Gegenfarben erklärt nicht nur den wechselnden Einfluss der Weisslichkeit auf die Helligkeit eines bestimmten Farbentones, wie wir gesehen haben; sie bietet auch Mittel uns von der verschiedenen specifischen Helligkeit Rechenschaft zu geben. Die Empfindung Weiss entsteht dieser Theorie zufolge durch einen Process der Dissimilation in der schwarzweissen Substanz. Dissimilationsprocesse finden auch in den beiden übrigen Substanzen, der rothgrünen und blaugelben, statt, wobei es zunächst unentschieden bleibt, welches Glied jeder der beiden Farbenpaare durch Dissimilation, und welches durch Assimilation erzeugt wird. Nehmen wir aber an, Roth und Gelb seien Dissimilationsfarben, Grün und Blau Assimilationsfarben, so erscheint auch die grössere specifische Helligkeit der beiden erstgenannten verständlich.

Wenngleich nämlich assimilirende sowohl als dissimilirende Lichtstrahlen durch ihre Einwirkung auf die farbig empfindende Substanz sofort auch die A-Disposition, beziehungsweise die

---

[1] Physiol. Opt. S. 291.

[2] Vgl. Hering: „Zur Erklärung der Farbenblindheit aus der Theorie der Gegenfarben" im „Lotos" neue Folge, I. Bd. S. 5.

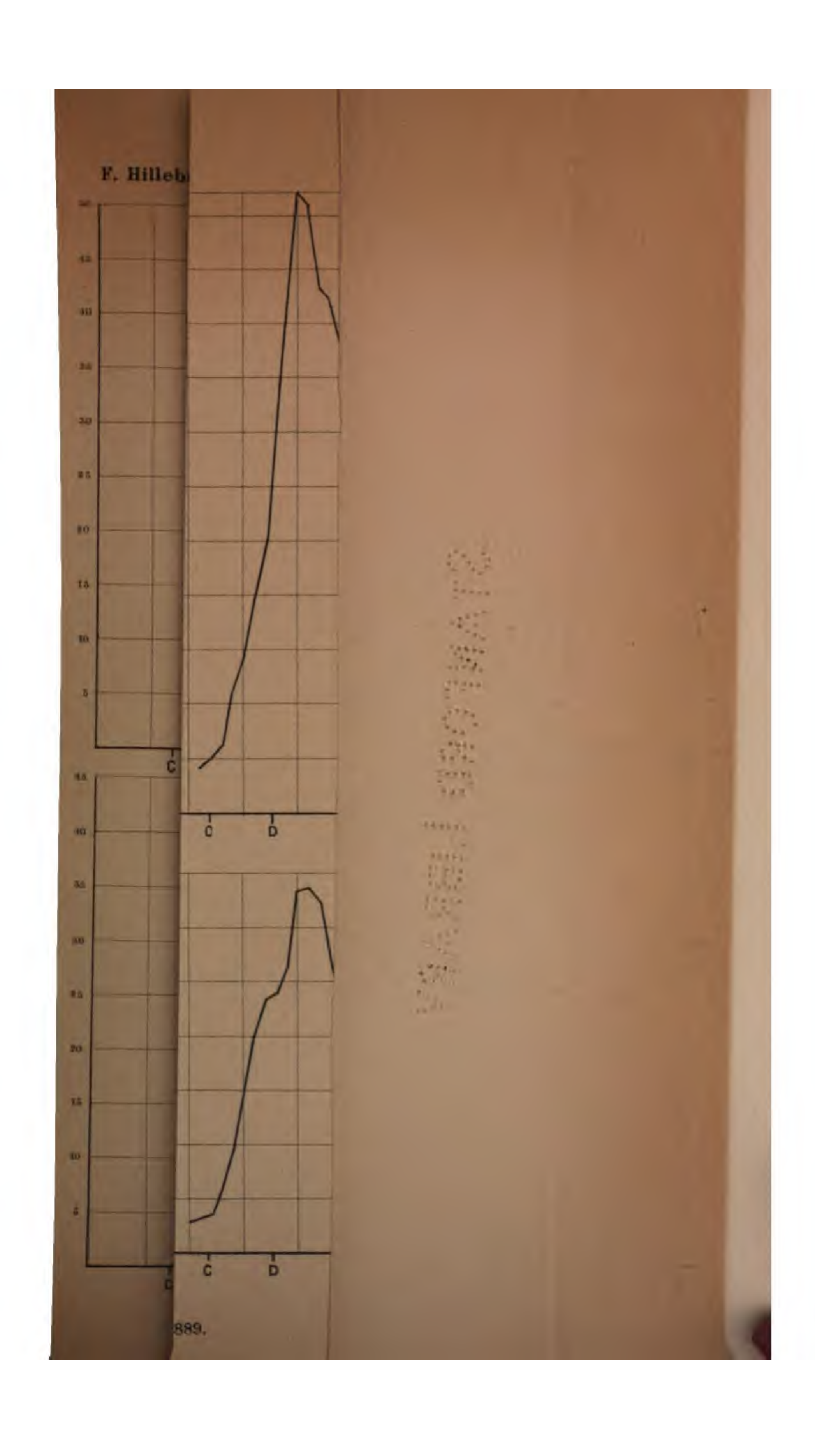
D-Disposition herabsetzen, und so die einen wie die andern nach längerer Reizung einen Zustand herbeiführen, in welchem die diesen Processen entsprechenden Farben gar nicht mehr über die Schwelle treten,[1] so besteht doch ein wesentlicher Unterschied in den nervösen Vorgängen, je nachdem ein solcher Zustand durch einen *A*-Reiz oder *D*-Reiz herbeigeführt wird. Die durch einen *D*-Reiz erzeugten Dissimilirungsproducte werden nämlich auf Kosten der irritablen Substanz gebildet, deren Quantität sie mithin vermindern — von den qualitativen Änderungen hier ganz abgesehen —; wenn ein langandauernder *D*-Reiz daher auch nicht die Substanz zerstört, da sich, wie erwähnt, doch wieder ein erzwungener Gleichgewichtszustand etablirt,[2] so wirkt er doch erschöpfend, d. h. er hat für sich genommen die Tendenz, die nervöse Substanz zu vernichten, und würde dies auch thun, wenn ihm nicht die geminderte *D*-Disposition und die gesteigerte Assimilirung entgegenarbeiten würden. Diese erschöpfende Tendenz aber hat in Bezug auf die Empfindung ihren Ausdruck in einer grösseren Helligkeit. Wenn wir also in der Reihe der farblosen Empfindungen das die Helligkeit bestimmende Weiss als an die Dissimilirung geknüpft ansehen, so werden wir auch unter den farbigen Empfindungen die specifisch helleren als Dissimilationsempfindungen anzusehen haben. Auf diese Weise findet somit die Thatsache der verschiedenen specifischen Helligkeit ihren physiologischen Ausdruck.[3]

---

[1] Hering nennt diesen Zustand „allonomes Gleichgewicht". Ausführlich erklärt Hering diese Vorgänge in der kürzlich erschienenen Schrift „Zur Theorie der Vorgänge in der lebendigen Substanz" im naturw. Jahrb. „Lotos" Bd. IX.

[2] Hering bezeichnet darum diesen Vorgang als „innere Selbststeuerung". L. c. S. 10 des Sonderabdruckes.

[3] Dass Gelb und Roth mit Weiss, Blau und Grün mit Schwarz zu parallelisiren sind, hat Hering schon in seinen ersten Mittheilungen wiederholt angedeutet, insbesondere entschieden in §. 20, wo er sagt, dass in Bezug auf die Erscheinungen des Contrastes und der Induction „sich Schwarz zu Weiss verhält wie Blau zu Gelb und wie Grün zu Roth".



F. Hilleb
C
C
D
C
C
D
889.

SITZUNGSBERICHTE

DER

SERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. III. Heft.

ABTHEILUNG III.

: die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physio-
des Menschen und der Thiere; sowie aus jenem der theoreti-
schen Medicin.

VII. SITZUNG VOM 14. MÄRZ 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft I (Jänner 1889) s X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Herr F. O. Le Cannellier, Schiffslieutenant und Mitglied r französischen Expedition nach Cap Horn, dankt für die schenkweise Überlassung eines Exemplares des Werkes über e österreichische Jan Mayen-Expedition.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer übersendet e in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Assistenten der k. k. technischen Hochschule Edmund Ehrlich, betitelt: ur Oxydation des β-Naphtols."

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt übersendet zwei im botachen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte beiten:

. „Über Einkapselung des Protoplasmas mit Rücksicht auf die Function des Zellkernes", von Prof. G. Haberlandt.

„Zur Anatomie der Orchideen-Luftwurzeln", von Dr. Ed. Palla, Assistent dieses Institutes.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

„Über Raumcurven vierter Ordnung erster Art und die zugehörigen elliptischen Functionen", von Prof. Dr. G. Pick an der k. k. deutschen Universität in Prag.

„Über die Steiner'schen Mittelpunktscurven" (III. Mittheilung), von Dr. Karl Bobek, Docent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

3. „Zur Lehre der Fuchs'schen Functionen erster Familie“ (II. Mittheilung), von Dr. Otto Biermann, Docent an der k. k. deutschen Universität in Prag.
4. „Über Dislocationserscheinungen in Polen und den angrenzenden ausserkarpathischen Gebieten“, vorläufige Mittheilung von Dr. J. v. Siemiradzki in Lemberg.

Herr Prof. Dr. Anton Grünwald an der k. k. technischen Hochschule in Prag übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, mit der Inhaltsangabe: „Ergebnisse meiner bisherigen vergleichenden Untersuchung der Spectren des Kobalts und Nickels.“

Das w. M. Herr Prof. Dr. Friedrich Brauer in Wien übersendet ein geschlossenes Couvert zur Wahrung der Priorität, mit der Aufschrift: „Beitrag zur Systematik der Muscarien.“

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Regierungsrathes Prof. Dr. F. Mertens in Graz, betitelt: „Zum Normalenproblem der Kegelschnitte.“

Ferner überreicht Herr Prof. Weyr eine Abhandlung von Dr. Jan de Vries in Kampen (Holland): „Über gewisse der allgemeinen cubischen Curve eingeschriebene Configurationen.“

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Die Darmgekröse und die Netze im gesetzmässigen und im gesetzwidrigen Zustand.“ (Mit 17 Abbildungen.)

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine aus Krakau eingesendete Abhandlung: „Über die Oxydation des Paraphenylendiamins und des Paramidophenols“, von Dr. Ernst v. Bandrowski.

Das c. M. Herr Oberstlieutenant A. v. Obermayer überreicht eine Abhandlung: „Über einige elektrische Entladungserscheinungen und ihre photographische Fixirung“, welche die Resultate einer von demselben in

emeinschaft mit Herrn Hauptmann Arthur Freiherrn v. Hübl
iternommenen Untersuchung enthält.

Herr Gejza v. Bukowski in Wien überreichte eine Abhand-
ng unter dem Titel: „Grundzüge des geologischen Baues
er Insel Rhodus."

Herr Dr. E. Grünfeld in Wien überreicht folgende zwei
bhandlungen:

1. „Über die ausserwesentlich singulären Punkte
er linearen Differentialgleichungen n^{ter} Ordnung.".

2. „Uber die Form derjenigen Systeme homogener
nearer Differentialgleichungen erster Ordnung,
elche nur reguläre Lösungen zulassen."

Das Gleichungssystem:

Herr Dr. Friedrich Bidschof in Wien überreicht eine Ab-
ndlung: „Bestimmung der Bahn des Planeten (175)
idromache".

**lbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zu-
gekommene Periodica sind eingelangt:**

e Venusdurchgänge 1874 und 1882. Bericht über die
deutschen Beobachtungen, herausgegeben im Auftrage der
Commission für die Beobachtungen der Venusdurchgänge in
Berlin von dem Vorsitzenden dieser Commission A. Auwers.
II. Bd. Berlin 1889; 4°.

VIII. SITZUNG VOM 21. MÄRZ 1889.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. E. Ritter v. Brücke übersendet eine Abhandlung für die Sitzungsberichte, betitelt: „Van Deen's Blutprobe und Vitali's Eiterprobe."

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Herrn Konrad Zindler in Graz: „Zur Theorie der Netze und Configurationen."

Der Vorsitzende, Herr Prof. J. Stefan, überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über einige Probleme der Theorie der Wärmeleitung."

Das c. M. Herr Prof. Siegm. Exner in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Durch Licht bedingte Verschiebung des Pigmentes im Insectenauge und deren physiologische Bedeutung."

Herr Dr. J. Herzig überreicht eine von Dr. S. Zeisel und ihm verfasste Abhandlung unter dem Titel: „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. (III. Mittheilung). Das Verhalten der Di- und Trioxybenzole gegen Jodäthyl und Kali."

Herr Dr. Guido Goldschmiedt überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Hugo Strache im I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit: „Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

v. Kuffner'sche Sternwarte in Wien (Ottakring). Publicationen. I. Bd. (Mit 12 Tafeln.) Herausgegeben von dem Leiter dieser Sternwarte Norbert Herz. Wien, 1889 4°.

Malvoz, M. Ernst, Sur le Mécanisme du Passage des Bactéries de la Mère au Foetus. Bruxelles, 1887; 8°.

Meunier, M. Alph., Le Nucléole des Spirogyra. Lierre, 1887; 8°.

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien.

Vor Kurzem ist in Wien eine Schrift von Ludwig Gross-
nn im Selbstverlage des Verfassers erschienen, betitelt: An-
ig zum theoretischen Theile des Werkes: „Die Mathematik im
nste der Nationalöconomie. Allgemeine Integration der
aren Differentialgleichungen höherer Ordnung, eine neue
senschaftliche Errungenschaft auf dem Gebiete der reinen
thematik". Das Titelblatt dieser Druckschrift enthält die Be-
kung: „Priorität gewahrt durch die kaiserliche
ademie der Wissenschaften in Wien."
Herr Ludwig Grossmann hat allerdings unter dem
Jänner d. J. ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der
rität bei der kaiserl. Akademie eingereicht, und zwar mit der
schrift: „Allgemeine Integration der linearen Differential-
chungen höherer Ordnung." Um jedoch einer irrthümlichen
assung zu begegnen, sieht man sich veranlasst, den folgenden
verhalt bekannt zu geben.
Die mathem.-naturw. Classe der kais. Akademie nimmt seit
en auf Grund einer Bestimmung ihrer Geschäftsordnung ver-
gelte Briefe zum Zwecke der Wahrung der Priorität
Ersuchen jedes Einsenders in Verwahrung, aber der Inhalt
hr nur durch ein Schlagwort auf der Aussenseite des ver-
lten Briefes bekannt. Die Classe ist daher selbstver-
dlich ganz ausser Stande, über den Werth oder
erth der einzelnen übersendeten Schriftstücke
rtheilen.

Wien, am 16. März 1889.

athematisch-naturwissenschaftliche Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften:

J. Stefan,
Vicepräsident
kaiserl. Akademie der Wissenschaften
als Vorsitzender.

E. Suess,
Secretär.

Van Deen's Blutprobe und Vitali's Eiterprobe

von

E. Brücke,
w. M. k. Akad.

Van Deens Blutprobe scheint in gerichtlichen Fällen, wenn überhaupt, nur noch angewendet zu werden um ein negatives Resultat völlig sicher zu stellen, aber am Krankenbette ist sie das bequemste Hülfsmittel die Anwesenheit von Blut, dessen Menge mag noch so gering sein, und auch die von blossem Blutfarbstoff im Harne zu entdecken. Man giesst, wie bekannt, zu einigen 5 bis 6 *cm*³ Harn etwa 1 *cm*³ eines Terpentinöls, das am Korkstöpsel schon die Spuren seiner bleichenden Wirkung zurückgelassen hat, schüttelt durch und fügt dann 1 *cm*³ der Guajaktinctur hinzu. Die Bläuung tritt an der Grenzschicht ein und verbreitet sich durch Schütteln. Ist die Blutmenge sehr gering, so muss man länger schütteln und dann absetzen lassen. Je nach der Qualität des Terpentinöls und der Guajaktinctur hat man manchmal von dem einen oder dem anderen noch etwas hinzuzufügen.[1]

Diese Probe ist indessen direct nur anwendbar, wenn der Harn keinen Eiter enthält, denn sonst bläuet er sich auch, wenn kein Blut darin vorhanden ist, wie dies durch eine Arbeit von

---

[1] Der erste, der die Guajakprobe speciell für den Harn empfahl, [illegible] lmèn gewesen zu sein. Er schreibt vor gleiche Mengen von [illegible]ctur und Terpentinöl mit einander zu schütteln bis eine Emulsion [illegible] dann den zu prüfenden Urin hinzuzusetzen. (Chem. Jahres- [illegible] 874, p. 1055. Zeitschr. anal. Chem. 1874. 104 aus N. Jahrb. [illegible])

Vitali (L'Orosi, X, 325, 30. October 1887, Chem. Centralbl. 887, S. 1528) bekannt ist.

In F. L. Huenefeld's Blutproben vor Gericht, Leipzig 1875, eisst es auf Seite 13: „Von thierischen und pflanzlichen Subanzen habe ich frisches und vollkommen ausgewaschenes Blutbrin, Milch, Käse, Galle, Serum, Flüssigkeit von Kanthariden, beichel, Eiweiss, eingetrockneten Schweiss, Rotz, Eiter, Sputa, bermaflecke geprüft; sie verhielten sich vollkommen indifferent."

Huenefeld scheint seinem forensischen Zwecke entspreend mit Vorliebe an eingetrockneten, zum Theil vielleicht alten ecken experimentirt zu haben. Auch stellte er die Probe, und s war die Hauptsache, in etwas anderer als der gewöhnlichen eise an. Er gibt folgende Vorschrift: „Man vermischt ein nes destillirtes Terpentinöl mit gleichen Massen Chloroform und kohol, setzt diesem Gemisch etwa $^1/_{10}$ des Volums des Terpenöls an Acidum aceticum oder Eisessig hinzu und fügt so lange, etzt tropfenweise, destillirtes Wasser bei, als die Flüssigkeit r bleibt.

In einem kleinen Porzellanmörser reibt man die fragliche tprobe mit gleich viel oder auch etwas mehr Guajakpulver zumen, übergiesst dann dieses Gemisch reichlich mit jener ssigkeit und rührt einige Secunden bis Minuten mit dem til um, es entsteht dann sofort oder sehr bald eine dunkelrblaue filtrirbare Flüssigkeit, deren Farbe sich insgemein bis $^1/_2$ Stunde hält."

Es existirt indessen eine ältere Angabe, die den Eiter als v erscheinen lässt. In einem Berichte von Vittstein (Archiv d. rmazie, Bd. CCV. S. 128) nach dem Repertoir de Pharmacie Juli 1873 heisst es, dass eine aus Mialhe, Mayet, Lefort Cornil bestehende Commission bei Prüfung von van Deen's e Nasenschleim activ gefunden habe gegen Guajak und serstoffsuperoxyd, dessen ätherische Lösung die Commission des Terpentinöls empfahl. Nun kann man wohl nicht feln, dass in dem Nasenschleim Eiterkörperchen waren, und mussten schon diese, abgesehen von allen anderen Bestanden, Guajak bläuen.

Diese Mittheilung war auch Huenefeld keineswegs unbet, aber er scheint ihr auf Grund seiner eigenen Versuchs-

resultate gemisstrauet zu haben. Indessen ist Vitali vollkommen im Recht, wovon sich Jeder leicht überzeugen kann.

Er fand, dass mit Eiter Bläuung eintrat durch ältere Guajaktinctur, welche schon der Luft und dem diffusen Lichte ausgesetzt gewesen war, dass aber keine Bläuung eintrat, wenn die Tinctur frisch bereitet war. Bei meinen Versuchen liess sich die Tinctur eine Zeit lang im Dunkeln aufbewahren, ohne dass sie Eiter bläute, entsprechend den Erfahrungen, die A. Schönbein bei seinen Versuchen mit Malzauszug gemacht hatte, dann aber, nachdem das Gefäss mehrmals geöffnet war, fing sie auch an, sich mit Eiter zu bläuen.

Ein Gehalt an Eiter macht aber die Probe van Deen's für die Aufsuchung von Blut im Urin nicht unbrauchbar. Es ist bereits seit 69 Jahren durch Planche[1] bekannt, dass die Bläuung, welche gewisse Pflanzensubstanzen im rohen Zustande hervorbringen, nicht eintritt, wenn die Objecte vorher gekocht wurden. Ebenso verhält sich der Eiter, während das Blut trotz des Kochens seine Wirkung behält. Es ist gut, den Urin nicht bloss aufwallen zu lassen, sondern ihn gehörig durchzukochen, denn ich habe bemerkt, dass Eiterflöckchen, welche durch die Dämpfe gehoben waren und sich an der Wand des Glases angelegt hatten, sich bisweilen noch färbten.

Auch durch blosses Filtriren kann man die Wirkung des Eiters beseitigen, wie dies schon D. Vitali bemerkte. Sie gehört also den Eiterkörperchen an, und zwar einer Substanz, welche nicht sofort in die umgebende Flüssigkeit diffundirt, oder, falls sie dies thun sollte, darin zerstört wird.

Es ist die Probe auch nach Vitali so anzustellen, dass man erst die Guajaktinctur allein hinzugiesst. Sie darf keine Bläuung des Harnes hervorrufen, ehe man das Terpentinöl hinzugefügt. Sollte dies auch nur im geringen Masse der Fall sein, so ist die Probe, wie ich bald zeigen werde, nicht direct, das heisst ohne vorhergehendes Kochen anwendbar auf den Harn; wir werden aber auch sehen, dass hier, falls keine Bläuung eintritt, noch eine andere Vorsichtsmassregel, eine Gegenprobe, welche die Wirksamkeit der Guajaktinctur sicherstellt, nöthig ist.

---

[1] Journal de Pharmacie 1820, Janvier, Nr. 1. Daraus in Tromsdorf Neuem Journal der Pharmacie, Bd. IV. 2, S. 161.

Bei Substanzen, die schon von Guajak allein gebläut werden, ınd zu diesen gehört, wie D. Vitali fand, auch der Eiter, fällt lie Farbe in der Regel nicht so gesättigt aus wie bei van Deen's Probe und kann durch nachträglichen Zusatz von Terpentinöl ıoch vertieft werden.

Aus letzterem Grunde verdient auch van Deen's Blutprobe, vie erwähnt, bei Urin kein Vertrauen, der sich schon durch Guaak ohne Terpentinöl, wenn auch schwach, gefärbt hat. D. Vitali Gazz. chim. Ital. X, 213, 261, Chem. Jahresber. v. 1880, S. 1095) chreibt wegen der Guajak an sich bläuenden Substanzen bereits ei der Untersuchung von Blutflecken (1880) vor, die Guajaktinctur ıerst zuzusetzen und, wenn nach einiger Zeit keine Bläuung einetreten ist, das Terpentinöl.

Einmal untersuchte ich einen entschieden eiterigen Harn ıd fand die Bläuung auf Zusatz einer wohlgeprüften Guajakıctur ausserordentlich schwach, anfangs nicht deutlich wahrehmbar, auf Zusatz von Terpentinöl wurde sie sofort sehr stark. ichtsdestoweniger enthielt der Urin kein Blut, denn er verlor in Bläuungsvermögen durch Kochen gänzlich. Der nicht kochte Urin gab beim Filtriren im Filterrückstande Vitali's eaction hinreichend deutlich, aber auch das Filtrat bläute ch noch mit Guajaktinctur und Terpentinöl. Die mikroskosche Untersuchung zeigte, dass der grösste Theil der Eiterkörrchen nicht sein normales Ansehen hatte, sondern kleiner und kig war.

Hier war also offenbar etwas von der wirksamen Substanz die Flüssigkeit gelangt und durchs Filtrum gegangen. Die hwäche der Reaction mit blosser Tinctur, die sich durch rpentinöl so auffällig verstärkte, dass die durch dasselbe hervorrufene Farbenwandlung eine ungewöhnliche genannt werden ısste, erkläre ich mir, wenn ich Schönbeins Ansichten als htig annehme, folgendermassen: Wahrscheinlich in Folge ıes Medikaments war eine Substanz in den Harn gekommen, lche den nur in geringer Menge vorhandenen activen Sauerff zunächst für sich in Anspruch nahm und dadurch das ajakharz vor der Oxydation schützte, bis dann mit dem rpentinöl eine neue Quelle vom activen Sauerstoff geboten rde.

Dem Blute geht bekanntlich die Eigenschaft, Guajak ohne Terpentinöl zu bläuen, ab, während anderseits Blut nicht nur nach dem Kochen für die van Deen'sche Probe noch wirksam ist, sondern in Rücksicht auf seine Nachweisbarkeit durch dieselbe, auch mancher anderen Art von Misshandlung kräftig widersteht.

Ich will hier bemerken, dass dieser Widerstand nicht bei allen Proceduren stattfindet. Ich habe Blut, natürlich in geringer Menge, anhaltend mit Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt und dann auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft. Mit dem Rückstande gelang die Probe van Deen's nicht mehr. N. Kowalewsky theilt im Centralblatt für medicinische Wissenschaften, 1889, Nr. 7 mit, dass Wasser, welches mit Terpentinöl geschüttelt wird, dessen oxydirende Eigenschaften annimmt. Ich kann dies bestätigen, aber mit einem Zusatze: Wenn man das aus dem Scheidetrichter abgelassene Wasser einmal mit guter Thierkohle durchschüttelt, so verliert es bedeutend an seiner Wirksamkeit, und durch längeres Schütteln mit einer hinreichenden Menge von Thierkohle kann man ihm dieselbe gänzlich nehmen.

Wenn ich nun solches Wasser, wirksam wie es aus dem Scheidetrichter kam, mit gewässertem Blute mischte und auf dem Wasserbade bis zur Trockenheit abdampfte, so misslang die Probe van Deens mit dem Rückstande gleichfalls.

Dasselbe war der Fall, wenn ich stark gewässertes Blut anhaltend mit Terpentinöl geschüttelt und dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft hatte.

Es bedurfte aber des Eindampfens gar nicht. Ein Gemisch von Terpentinöl, Wasser und so viel Blut, dass auf Zusatz von Guajaktinctur starke und prompte Bläuung eintrat, verlor durch längeres Stehen und öfteres Schütteln seine Reactionsfähigkeit gänzlich. Es ist, wie wir später sehen werden, wahrscheinlich, dass hier das Eisen des Blutfarbstoffs in eine völlig unlösliche Verbindung übergeführt war.

Ähnliche Resultate hatte ich mit Hämatin. Eine Probe einer Mischung von Wasser und Terpentinöl, der ich etwas in weinsäurehaltigem Alkohol gelöstes Hämatin zugesetzt hatte, bläute sich anfangs mit Guajaktinctur sehr stark. Dieselbe Mischung hatte aber dieses Vermögen vollständig verloren, nachdem sie

zwei Tage gestanden und öfters kräftig geschüttelt war. Hämatin scheidet sich wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und in neutralen wässerigen Lösungen überhaupt leicht aus, aber es bleibt auch leicht soviel zurück, dass die Reaction noch eintritt. Ich hatte Hämatin in ammoniakhältigem Wasser gelöst und mit Essigsäure, die ich vorher geprüft hatte, gefällt. Das Hämatin lag anscheinend vollständig ausgeschieden in Flocken am Boden, aber die darüber stehende Flüssigkeit gab van Deen's Probe doch noch.

Huenefeld hat van Deen's Probe schon mit Häminkrystallen erfolgreich angestellt, ich mit amorphem Hämatin, das noch nach dem alten directen Verfahren dargestellt war. Der ganze Atomcomplex des Hämoglobins ist also keineswegs dazu nöthig. Ist es das Eisen im Hämatin, welches den activen Sauerstoff überträgt?

Schon van Deen kannte (1863) die Wirksamkeit der Eisenoxydverbindungen, und Huenefeld (1875) und D. Vitali (1880) geben verschiedene Vorsichtsmassregeln an, um sich vor Mitwirkung von Rost und Rostflecken bei der Probe zu schützen.

Wenn man gewässertes Blut mit Terpentinöl schüttelt, so verliert es seine rothe Fabe und die entstandene Emulsion wird lehmfarbig. Wenn sie sich auseinandersetzt, so stellt sich die rothe Farbe nicht wieder her. Der active Sauerstoff des Terpentinöls hat also das Hämoglobinmolekül angegriffen. Indessen habe ich aus der Flüssigkeit kein Ferrocyaneisen erhalten können, auch nicht als ich statt des frischen oder einige Tage alten Blutes einen Auszug aus altem eingetrockneten Blute verwendete, der mit schwefelsäurehältigem Alkohol bereitet war. Grünfärbungen, welche mehr oder weniger ausgesprochen auftraten, liessen sich nicht auf Ferrocyaneisen beziehen, da sie durch Veränderung der Mengenverhältnisse zwar intensiver gemacht, aber nicht in Blau übergeführt werden konnten. Unter den günstigsten Umständen wurde die schöne Farbe des Chrysoprases erzielt.

Es ist aber wohl denkbar, dass das Eisen im Hämatin [nach Kowalewsky (Centralbl. f. med. Wissenschaften, 1889, Nr. 7) entsteht aus dem Hämoglobin beim Schütteln mit Terpentinöl zunächst Methämoglobin, wir müssen aber damit rechnen, dass es

sich nicht allein um das Hämoglobin handelt, dass auch Hämatin dieselbe Reaction gibt] oxydirt werden könne, ohne seine anderweitigen Bindungen völlig aufzugeben. Es ist mir nicht bekannt, dass Jemand mit einem der eisenfreien Hämatinderivate, wie sie von Mulder, Preyer, Hoppe-Seyler und Nencki beschrieben worden sind, die Probe von van Deen angestellt hätte, aber die Möglichkeit, dass der Sauerstoff auch durch einen eisenfreien Atomcomplex übertragen werden könne, ist nicht in Abrede zu stellen.

Bekanntlich unterschied A. Schönbein unter den organischen Substanzen, welche Guajak bläuen, zwei Abtheilungen (Journal für praktische Chemie, Bd. 102 und Bd. 105), solche, welche schon frisch bereitete und im Dunkeln gehaltene Guajaktinctur ohne weiteres bläueten, und solche, bei denen dies erst auf Zusatz von Terpentinöl oder einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd geschah, welche aber auch für sich allein solche weingeistige Guajaktinctur bläueten, die längere Zeit dem diffusen Lichte ausgesetzt war und in der sich dadurch nach der Ansicht von Schönbein Wasserstoffsuperoxyd gebildet hatte. Die Stoffe der ersten Abtheilung sollten in Berührung mit lufthaltigem Wasser das Wasserstoffsuperoxyd selbst bilden, dessen halber Sauerstoff übertragen würde; bei den Stoffen der zweiten Abtheilung sollte dies nicht der Fall sein, daher die Nothwendigkeit, Wasserstoffsuperoxyd in Substanz hinzuzubringen.

Die Ansicht, dass in Guajaktinctur, welche längere Zeit der Luft und dem diffusen Lichte ausgesetzt war, stets Wasserstoffsuperoxyd enthalten sei, gründete er zunächst darauf, dass kalt bereiteter Malzauszug durch frisch bereitete und im Dunkeln gehaltene Guajaktinctur nur dann gebläuet wurde, wenn Wasserstoffsuperoxyd, wenn auch in noch so geringer Menge hinzugebracht wurde, wohl aber ohneweiteres durch alte und diffus belichtete. Er wies aber auch in dem Rückstand von Weingeist, den er am diffusen Lichte mit Luft geschüttelt und dann $^9/_{10}$ desselben abdestillirt hatte, mittels der Chromsäureaction Wasserstoffsuperoxyd nach.

Er gibt endlich an, auch solche dem diffusen Lichte und der Luft ausgesetzte Tinctur gehabt zu haben, welche ohne Terpentinöl oder Wasserstoffsuperoxyd von Blut gebläuet wurde,

wie er anderseits durch Luftabschluss und directes Sonnenlicht der Guajaktinctur das Vermögen, sich mit Blut und Terpentinöl zu bläuen nehmen konnte. Ich kann diese Angaben nicht bestreiten, [dass Guajaktinctur durch directes Sonnenlicht an ihrer Oxydationsfähigkeit einbüssen kann, ist anderweitig bestätigt worden, zuletzt von D. Vitali für die Eiterreaction (l. c. p. 330)], aber auch nicht bestätigen, wohl aber kann ich aussagen, dass ich Guajaktinctur gehabt habe, und dies ist eben die gewöhnliche im diffusen Lichte der Laboratorien alt gewordene und ohne besonderen Schutz und hermetischen Verschluss aufbewahrte Tinctur, welche für sich allein Malzauszug und auch Eiter lebhaft bläute, aber ohne Terpentinöl auf gewässertes Blut keine merkliche Wirkung ausübte. Schönbein sagt, die Bläuung sei langsamer erfolgt; ich habe sie aber auch in Stunden, ja in anderthalb Tagen nicht eintreten gesehen.

A. Schönbein vergleicht mehrfach die Fähigkeit des Malzauszuges, Sauerstoff zu übertragen mit derjenigen des Blutes, kommt aber zu wesentlichen Unterschieden, die im Originale nachzusehen sind. Hier handelt es sich zunächst nur darum, auf die Verschiedenartigkeit der organischen Verbindungen hinzuweisen, welche das Vermögen haben, fremden beweglichen Sauerstoff zu übertragen. Auch die Vegetabilien der zweiten Abtheilung haben dies Vermögen. Man hat oft genug Gelegenheit, sich zu überzeugen, dass, wenn sie Guajak gebläut haben, die Bläuung noch tiefer wird, wenn man Terpentinöl oder eine verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd hinzubringt.

Aber in einem Punkte scheint mir das Hämatin vor allen anderen bläuenden organischen Verbindungen ausgezeichnet zu sein, in seiner grossen Widerstandsfähigkeit gegen das Kochen. Malzinfus verliert zwar durch blosses Kochen im Reagirglase auch sein Bläuungsvermögen nicht vollständig, aber es bleibt ihm davon nur ein geringer Rest, dieser wohl deshalb, weil doch nicht alle Theile der beim Kochen stark schäumenden Flüssigkeit lange genug auf der Temperatur von 100° gehalten wurden. Eine Portion Malzauszug, welche ich im zugeschmolzenen Rohre durch mehrere Stunden im siedenden Wasser erhalten hatte, war völlig inactiv. Auch durch längeres Kochen im Becherglase habe ich später wässerigen Malzauszug völlig inactiv gemacht. Aber

es zeigt sich eine merkwürdige Erscheinung. Solcher Malzauszug erhält sein Bläuungsvermögen wieder. Schon am anderen Tage zeigt sich dies und die Erscheinung nimmt weiterhin noch zu. Sie zeigte sich an gekochtem Malzauszuge, der offen am Lichte und auch an solchem, der in kleinen vollständig angefüllten verkorkten Flaschen im Dunkeln gestanden hatte. Die Korke hatten freilich nicht hermetisch geschlossen, denn sie hatten nicht verhindert, dass beim Erkalten eine kleine Menge von Luft eingedrungen war. Malzauszug, den ich, in ein Glasrohr eingeschmolzen, stundenlang im siedenden Wasserbade hatte liegen lassen, zeigte sich noch vier Tage nach dem Erkalten vollständig inactiv. Ich konnte ihn auch mehrere Tage offen am Fenster stehen lassen, ohne dass sein Bläuungsvermögen zurückgekehrt wäre.

In der aus dem Jahre 1820 stammenden Arbeit von Planche (l. c.) sind zahlreiche Vegetabilien auf ihr Bläuungsvermögen untersucht worden, nur sind die Resultate nicht ohne Weiteres brauchbar, weil Planche den Unterschied in der Wirkung von frischer oder im Dunkel aufbewahrter Guajaktinctur und von solcher, die gleichzeitig der Luft und dem diffusen Lichte ausgesetzt war, noch nicht kannte.

Unter den mit positivem Resultate untersuchten befindet sich auch das arabische Gummi (Gummi Mimosae), das in kaltem Wasser gelöst ist, und Planche bemerkte auch schon, dass mit heissem Wasser nicht dasselbe Resultat erzielt wird. Ich finde nun seine Angaben insoferne bestätigt, als der Mimosenschleim zwar eine Tinctur nicht bläuet, welche von Malzauszug nicht gebläuet wird, wohl aber eine solche, der diese Eigenschaft zukommt, dass er aber auch dieses Vermögen verliert, wenn er gekocht wird. Er verhält sich also ähnlich dem Malzauszuge. Ich kann zwar, da ich keine quantitativen Versuche angestellt habe, nicht sagen, dass er ein ähnlich empfindliches Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd liefere, wie dieser, aber er ist vollkommen geeignet, eine Tinctur, welche zum Entdecken von Eiter gebraucht werden kann, von einer solchen zu unterscheiden, die dazu unbrauchbar ist.

Auch die Gummilösung nimmt, nachdem sie durch Kochen inactiv gemacht ist, allmälig ihr Bläuungsvermögen wieder an, aber langsamer als der Malzauszug.

Ich habe Blut mit Wasser so weit verdünnt, dass es zwar durch die van Deen'sche Probe noch deutlich nachweisbar war, dass sich aber doch die Reaction schon sichtlich verlangsamte; dann habe ich eine Probe derselben Flüssigkeit gut durchgekocht und sie nun wieder der van Deen'schen Probe unterworfen. Die Reaction trat ein, nur wenig langsamer als mit der ungekochten Flüssigkeit; aber während bei der letzteren das Blau mehr in der Flüssigkeit vertheilt war, hatte es sich hier grösstentheils in einer tief dunkelblau gefärbten Flocke concen-irt, die in der ätherischen und auf der wässerigen Schicht chwamm. Beide Umstände lassen sich leicht erklären: durch lie beim Kochen eintretende Coagulation war der Blutfarbestoff em Reagens weniger rasch zugänglich geworden, daher die nässige Verlangsamung, und die Trübung, welche durch die 'oagulation gebildet war, hatte sich, mit gefärbtem Guajak eladen, beim Schütteln zu der eben erwähnten dunkelblauen locke zusammengeballt.

Dadurch, dass das Kochen so ohne Einfluss ist auf die Wirk-ımkeit des Hämatins, entfernt sich letzteres von den zahlreichen uajak bläuenden organischen Substanzen und reiht sich in dieser eziehung den Salzen des Eisens und anderer schwerer Metalle ı. Freilich bläuet es Guajak nicht als solches, sondern unter ermittlung des Terpentinöls, aber in den Salzen sind die etalle bereits oxydirt, während hier erst durch Oxydation aus m Hämatin eine wirksame Verbindung gebildet werden soll. ı diese wirksame Verbindung die gewöhnlichen Reactionen r Eisensalze nicht zeigt, so würde hier der Fall eintreten, den ı oben als möglich hingestellt habe, dass das Eisen des Hämatins ydirt werde, ohne seine sonstigen Bindungen völlig aufzugeben.

Wer die ausserordentliche Empfindlichkeit der Probe n Deen's aus Erfahrung kennt, dem wird es vielleicht wider-eben, in derselben eine blosse Eisenreaction zu sehen, aber dere lösliche Eisensalze bleiben hierin gegen das veränderte matin wenig zurück. Jeder Chemiker kennt das grosse rbungsvermögen des Eisensalicylats. Wenn man die Lösung selben soweit verdünnt, dass sie im Reagirglase nicht mehr ärbt erscheint, so wird sie von Guajaktinctur und Terpentinöl noch entschieden gebläuet.

Ja ich habe die Lösung von Eisensalicylat so weit verdünnt, dass sie nicht nur an sich farblos war, sondern dass sie auch durch eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz nicht mehr gefärbt wurde und nichtsdestoweniger liess sich das Eisen in derselben noch mittelst Guajak und Terpentinöl nachweisen.

Versuche dieser Art muss man mit Wasser anstellen, dem vor dem Destilliren Weinsäure hinzugesetzt ist, damit das Destillat ammoniakfrei sei. Das Ammoniak, welches das gewöhnliche destillirte Wasser der Laboratorien häufig enthält, kann das Eisen für die Guajakprobe unwirksam machen.

Ich muss ferner bemerken, dass die Eisensalicylatlösung so bereitet war, dass zu einer Lösung von Eisenchlorid, so lange Salicylsäure gegeben wurde, als sich die Farbe einer stark verdünnten Probe der Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Salicylsäure noch tiefer färbte. Es war also in der Flüssigkeit nicht mehr freie Chlorwasserstoffsäure als das Äquivalent des mit der Salicylsäure verbundenen Eisenoxyds.

Bei der Prüfung einer nicht ganz eisenfreien Salzsäure fand ich die Probe mit Blutlaugensalz empfindlicher als die Guajakprobe. Hier in der starksauren Flüssigkeit ballte sich das Guajak zusammen und zeigte nicht seine sonstige Neigung sich zu oxydiren.

Obgleich das Eisensalicylat Guajaktinctur auch ohne Zuthun von Terpentinöl bläuet, so ist doch die Reaction mit letzterem viel empfindlicher. Der Grund scheint mir darin zu liegen, dass das Eisen zunächst einen Theil des mit ihm verbundenen Sauerstoffes an das Guajakharz abgibt, ihm dieser dann aber durch den beweglichen Sauerstoff im Terpentinöl rasch wieder ersetzt wird. Solcher Sauerstoff wird wieder abgegeben und wieder ersetzt und so fort. Wenn man eine frischbereitete verdünnte Eisenvitriollösung mit Terpentinöl schüttelt, so bildet sich in derselben sofort Oxyd. Man kann den Versuch auch so anstellen, dass man die Eisenvitriollösung mit gelbem Blutlaugensalz vermischt und dann Terpentinöl hinzufügt.

Auch bei den besprochenen Vegetabilien und ebenso beim Eiter haben wir es mit einer Übertragung von activem Sauerstoff zu thun, denn hier geht eine Oxydation fast plötzlich vor sich, welche gewöhnlicher Sauerstoff nur langsam und, wie schon

Wollaston wusste, unter Beihilfe von kurzwelligem Lichte zustande bringt, während langwelliges Licht allein das schon gebläute Guajakharz wieder entfärbt. Wird die übertragende Substanz durch die Lebensthätigkeit der Zellen immer von Neuem bereitet und hört ihre Wirksamkeit mit dem Tode derselben auf?

D. Vitali theilt bereits Versuche mit, welche dies mindestens sehr unwahrscheinlich machen. Er schwemmte Eiter in Wasser auf, dem er Essigsäure zugesetzt hatte und filtrirte. Das Filtrat bläute Guajak, während er die Körperchen auf dem Filtrum mit angesäuertem Wasser mehr und mehr auswaschen konnte. Milchsäure verhielt sich ebenso, während Chlorwasserstoffsäure die wirksame Substanz in den Körpern liess und das Filtrat unwirksam war.

Ich habe eitrigen Urin mit etwa dem dreifachen seines Volums von 94%gem Weingeist vermischt und das Gemisch 10 Tage lang stehen lassen. Nach dieser Zeit konnte füglicher Weise von einer Lebensthätigkeit nicht mehr die Rede sein, und doch zeigten die auf einem Filter aus Glaswolle gesammelten Eiterkörperchen noch das Vermögen Guajak zu bläuen, wenn sie mit dem durch Wasser aus der (alten) alkoholischen Lösung frisch gefällten Harze in Berührung gebracht wurden.

Es existirt also in ihnen eine vom Leben unabhängige Verbindung, welche die Oxydation vermittelt.

Ich konnte ferner die Eiterkörperchen, nachdem sie im Alkohol gelegen hatten, bei gewöhnlicher Temperatur völlig austrocknen, ohne ihre Wirksamkeit zu vernichten. Ich hatte ein Filtrum, durch welches frischer eitriger Urin filtrirt worden war in Alkolhol gelegt und dann getrocknet. Ich schnitt es in Sectoren, auf denen nun die Eiterkörperchen in ganz dünner Schicht hafteten. Ein solcher Sector wurde mit wenig Wasser und ein paar Tropfen Guajaktinctur blau, genau so weit, wie der Eiter reichte. Selbst nachdem ein solcher trockener Sector in einer beschwerten und oben offenen Glasröhre zwei Stunden lang trocken in einem siedenden Wasserbade gelegen hatte, war die Wirksamkeit noch nicht vollständig zerstört, es bildete sich an einer Stelle noch ein deutlicher blauer Fleck. Vollständig war dagegen die Wirkung aufgehoben an einem anderen Sector, welchen ich in derselben

Glasröhre eine halbe Stunde lang im Schwefelsäurebade zwischen 120° und 130° gehalten hatte.

Dreimaliges Auskochen mit Äther vernichtete an einem anderen Sector die Wirkung nicht, wohl aber wurden sie wiederum an einem anderen durch dreimaliges Auskochen mit Weingeist von 94% aufgehoben. Der Weingeist, mit dem ausgekocht war, wurde in einer flachen Porcellanschale verdampft. Der Rückstand zeigte mit Guajak behandelt einige dunkle Punkte, die aber nicht deutlich als blau erkannt werden konnten. Ich habe endlich noch daran zu erinnern, dass die Substanz voraussichtlich eine colloide ist, da sie in die umgebende Flüssigkeit nicht diffundirt. Schon Vitali fand, wie erwähnt, dass eitriger Harn sein Vermögen, Guajak zu bläuen, verliert, wenn er filtrirt wird. Von der oben von mir aufgestellten Alternative, dass die wirksame Verbindung entweder nicht in die umgebende Flüssigkeit diffundiren oder sofort in derselben zu Grunde gehen müsse, ist nun wohl die letztere Voraussetzung mehr als unwahrscheinlich geworden.

Aus dem, was ich bisher nach fremden und eigenen Beobachtungen mitgetheilt habe, lassen sich folgende Regeln ableiten.

1. Die Schönbein-van Deen'sche Reaction tritt zwar sowohl mit frisch bereiteter als mit älterer der Luft und dem diffusen Lichte ausgesetzter Guajaktinctur ein, aber zur Untersuchung des Harns wendet man besser die letztere an.

2. Man prüft dieselbe mittelst kalt bereiteten Malzauszuges oder kalt bereiteter Mimosen-Gummilösung. Die Tinctur muss mit derselben sofort deutlich und entschieden blau werden.

3. Man befolgt Vitali's Regel, die Tinctur zuerst allein zuzusetzen und zu beobachten, ob Bläuung eintritt oder nicht.

4. Tritt keine Bläuung ein, so kann die van Deen'sche Probe ohneweiters vollendet werden.

5. Tritt durch die blosse Tinctur schon Bläuung ein, so filtrirt man durch ein doppeltes oder dreifaches Filtrum und bringt die Tinctur auf den Filterrückstand, welcher sich, falls Eiter im Urin war, blau färbt (D. Vitali's Probe). Es erübrigt dann nur noch, durch mikroskopische Untersuchung der letzten Tropfen,

welche im Glase zurückgeblieben sind, die Diagnose sicherzustellen.

6. Man prüft das Filtrat mit der Tinctur. Bläuet es nicht, so kann man die van Deen'sche Probe durch Hinzufügen von Terpentinöl zum Filtrate beendigen.

7. Bläuet das Filtrat auch noch die Tinctur, so kocht man es und setzt zu einer Probe der gekochten Flüssigkeit, die man mittelst Eintauchen des Reagirglases in kaltes Wasser rasch abgekühlt hat, etwas von der Tinctur. Bläuet sie sich nicht mehr, so kann man jetzt die van Deen'sche Probe durch Zusatz von Terpentinöl vollenden.[1] Nur eine Bläuung, welche in der ersten oder zweiten Minute eintritt, darf dann auf Blut bezogen werden. Bläuungen, die zehn oder mehr Minuten auf sich warten lassen und dann langsam deutlicher werden, habe ich auf Zusatz von Guajaktinctur und Terpentinöl schon in gekochten Flüssigkeiten entstehen sehen, für welche die Anwesenheit von Blut ausgeschlossen war.

8. Sollte die Flüssigkeit auch nach dem Kochen die Tinctur noch ohne Zusatz von Terpentinöl bläuen, so liegen zwei Möglichkeiten vor, entweder der Harn enthält irgend eine vorläufig nicht näher bekannte Substanz, welche die Tinctur allein bläuet und ihre Wirksamkeit durch Kochen nicht verliert, oder der Harn enthält Blut und man befindet sich in dem von Schönbein erwähnten, von mir nicht beobachteten Falle, dass man eine Tinctur angewendet hat, die für sich allein durch Blut gebläuet

---

[1] Schon Huenefeld empfahl für gerichtliche Fälle das Kochen, nicht wegen des Eiters, welchen er ja bei seinem Verfahren inactiv gefunden hatte, sondern um überhaupt die Anzahl der Quellen von Irrthümern möglichst zu verringern. D. Vitali sagt (l'Orosi, X, 328): „Un calore appena sufficiente per intiepidire il liquido contenente i leucociti rende più bella e sollicita la colorazione; viceversa un calore più elevato e prolungato la fa scomparire prontamente, come pure scompare col tempo abandonando a sè il liquido". Aber dies scheint sich nur auf die schon zusammengegossene Probe zu beziehen; dass mässige Wärme der Flüssigkeit der Empfindlichkeit auch bei van Deen's Probe keineswegs abträglich ist (Vitali l. c. p. 325), kann ich bestätigen. Die Reaction verläuft schneller als in kalter Flüssigkeit, die Farbe ist lebhafter, aber verblasst früher.

wird.[1] Letzteren Fall kann man dadurch ausschliessen, dass man die Tinctur mit etwas gewässertem Blute prüft.

9. Harn, der bei van Deen's Probe bläuet, das Vermögen hiezu aber durch Kochen verliert, enthält weder Blut, noch Hämoglobin, noch Methämoglobin, noch Hämatin.

---

[1] Es ist mir nicht gelungen durch blosses Schütteln von Guajaktinctur mit Luft im diffusen Tageslichte eine Guajaktinctur so zu verändern, dass sie sich mit normalen Blute ohne Terpentinöl gebläuet hätte, ich musste, um dies zu erreichen, immer etwas von einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd hinzusetzen. Da aber die mit Luft geschüttelte und dem diffusen Lichte ausgesetzte Tinctur durch weisse Blutkörperchen gebläuet wird, so ist es wahrscheinlich, dass diese, wo sie in ungewöhnlicher Menge vorhanden sind, eine merkliche Blaufärbung hervorbringen werden. In dem im Texte bezeichneten Falle würde aber diese nicht eintreten können, da die weissen Blutkörperchen durch das vorhergegangene Kochen ihr Bläuungsvermögen verloren haben würden.

Durch Licht bedingte Verschiebungen des Pigmentes im Insectenauge und deren physiologische Bedeutung

von

Prof. **Sigm. Exner,**

c. M. k. Akad.

Assistenten am physiolog. Institute der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

Vor einigen Wochen habe ich der kaiserl. Akademie der Wissenschaften eine Abhandlung: „Das Netzhautbild des Insectenauges" überreicht,[1] in welcher die Dioptrik dieses Organes besprochen wurde. Es liess sich für das Auge des Leuchtkäferchens *(Lampyris splendidula)* nachweisen, dass das Bild eines als Gegenstand wirkenden leuchtenden Punktes ähnlich wie beim Wirbelthierauge entsteht, indem die auf einen beschränkten Antheil der Cornea auffallenden Strahlen durch verschiedene Facettenglieder (Corneafacette + Krystallkegel) hindurchdringend, so gebrochen werden, dass sie sich im Hintergrunde des Auges wieder in einem Punkte, dem Bildpunkte schneiden. So entsteht auf der Netzhaut des Insectenauges ein recht scharfes aufrechtes Bild, das man sehen kann. Die Helligkeit dieses Netzhautbildes muss, abgesehen von einigen anderen Umständen, abhängen von der Anzahl der Facettenglieder, die sich bei der Entwerfung eines Bildpunktes betheiligen.

Bei den von mir untersuchten Augen waren es circa 30 Facettenglieder, deren Strahlenbündel sich im Bildpunkte kreuzten. Da die Entfernung des Bildes von den hinteren Enden der Krystallkegel nur nach wenigen Zehnteln eines Millimeters zählt, so müssen die homocentrischen Strahlenbündel unter recht

---

[1] Am 7. Februar 1889.

beträchtlichen Winkeln convergiren, um sich zu vereinigen, d. h. die aus einem Krystallkegel austretenden Strahlen weichen in der Richtung von der Axe des Kegels beträchtlich ab, um so mehr, je weiter der Kegel von der Richtungslinie (Verbindungslinie zwischen dem Punkte des Objectes und seinem Bilde) entfernt ist.

Dieser am todten, und durch Abpinseln von seinem Pigment befreiten Auge des Leuchtkäferchens erkannte Strahlenverlauf konnte für dieses Thier ohne Schwierigkeit als im Leben vorhanden vorausgesetzt werden, denn Durchschnitte durch die *Lampyris*-Augen zeigten mir, dass die hinteren Kuppen der Krystallkegel frei hineinragten in eine durchsichtige Masse, die den Raum bis zur Netzhaut ausfüllt; ähnlich wie es Fig. 3 der beistehenden Tafel zeigt. Bei anderen Insecten aber reicht das Pigment von der Cornea und den Krystallkegeln aus noch weit nach hinten, erfüllt also einen Theil jenes Raumes, der zwischen dem optischen Apparate und der als lichtempfindlich zu betrachtenden Netzhautschichte liegt, aus. So zeigen die meisten einschlägigen Abbildungen die Pigmentvertheilung im Insectenauge. Nur in der Richtung der Krystallkegelaxe, wo der Sehstab liegt, fehlt das Pigment.

Ich musste in jener Abhandlung die Frage aufwerfen, ob die für das *Lampyris*-Auge geforderte Dioptrik auch für die andern Insecten Giltigkeit habe. Einer solchen Verallgemeinerung stand der Umstand im Wege, dass ja die unter einer nennenswerthen Neigung aus dem Krystallkegel austretenden Strahlen bei anderen Insecten auf die Pigmentscheiden stossen müssen, an diesen absorbirt werden, also von einer Vereinigung vieler Strahlenbündel im Bildpunkte keine Rede sein kann. Man sieht auf den ersten Blick, dass z. B. in Fig. 4 Strahlen, die durch die hintere Wölbung des Krystallkegels austreten, nur dann nutzbar verwendet werden können, wenn sie näherungsweise in der Axe des Krystallkegels verlaufen, Strahlen, welche unter grösserem Winkel austreten, werden vom Pigmente absorbirt. Soll man also annehmen, dass es Insecten gibt, deren Netzhautbild ein Summationsbild ist (wie ich es nannte) und andere, deren Netzhautbild in anderer Weise zu Stande kommt? Ich sagte in jener Abhandlung:

„Diese doch recht nennenswerthe Verschiedenheit in der
unctionsweise zweier, im Übrigen so ähnlich gebauter Organe
thigt immerhin, nach einer Vermittlung der Gegensätze zu
chen, und so mag es gestattet sein, folgende Hypothese aus-
sprechen. Wir wissen, dass das Pigment der Froschretina (und
ch anderer Wirbelthiere) bei Belichtung des Auges zwischen
e Stäbchen vorgeschoben wird, so dass es da in grosser Menge
gehäuft, die einzelnen Netzhautelemente von einander scheidet.
Dunklen zieht es sich gegen die Choreoidea zurück, dass die
tzhaut fast ganz frei von demselben wird. Ich vermuthe nun,
ss bei den Insecten ein ähnlicher Vorgang an den Krystall-
geln stattfindet und dass das Pigment die Helligkeit des Netz-
tbildes gleichsam regulirt. In meinen Präparaten des *Lampyris-*
ges — die Thiere wurden des Nachts gefangen — ist das
ment aus der Glaskörperschichte zurückgezogen, es war dem
dürfnisse entsprechend die grösstmögliche Helligkeit des
zhautbildes erzielt, indem die aus allen dreissig Kegeln
nmenden Strahlen sich an einem Punkte vereinigen konnten.
re das Thier im hellen Sonnenscheine gesessen, ehe es
ödtet wurde, so würde das Pigment vielleicht so vertheilt
nden worden sein, dass nur die centralsten oder nur der
ralste von den dreissig Krystallkegeln zur Bilderzeugung
rug, die Strahlenbündeln der anderen Kegeln aber im Pigment
oren gingen. Es würde dann, abermals entsprechend dem
ürfnisse, die Helligkeit der Netzhautbilder durch die Ver-
ebung des Pigmentes auf einen kleinen Bruchtheil reducirt
len sein.“

Diese Hypothese habe ich in jüngster Zeit, trotz Winter, zu
en Gelegenheit gehabt. Es gelang mir nämlich einige lebende
cten aufzutreiben, die allerdings nur drei Käferspecies ange-
en. Sie ergaben mir aber so schlagende Resultate, dass ich
anstehe, den Inhalt jener Hypothese als erwiesen zu
chten, wenigstens für einen Theil jener Thiergattungen, die
ttenaugen haben.

Meine drei Käferspecies waren *Hydrophilus piceus*, *Dyticus*
inalis und ein kleinerer Schwimmkäfer *Colymbetes fuscus*
). Einige heitere Wintertage gestatteten mir folgende ein-
Versuche. Von einer Species wurden zwei an Grösse,

Lebensfrische u. s. w. möglichst gleiche Exemplare ausgewählt, davon das eine (natürlich im Wasser) in Sonnenschein, das andere in einen Raum gestellt, von dem alles Licht nach Kräften abgehalten wurde. Nach Stunden wurden beide Thiere an Ort und Stelle getödtet, indem ich das Wasser aus ihrem Gefässe abgoss und statt dessen Alkohol einfüllte. Am nächsten Tage wurde, um dem Alkohol besseren Zutritt zu den Weichtheilen der Augen zu bieten, entweder der Kopf gespalten oder das ganze Auge exstirpirt und dasselbe nach seiner Härtung in Celloidin eingebettet, geschnitten und mit Saffranin oder Hämatoxylin gefärbt. Beim Schneiden pflegte die Cornea abzufallen, wesshalb sie auch an den Figuren der beistehenden Tafel fehlt, die getreu nach Präparaten, die Umrisse der einzelnen Schichten mit Hilfe der Zeichencamera, ausgeführt sind.

Fig. 1 zeigt einen Augenabschnitt eines im Dunklen gehaltenen *Hydrophilus*. Die Krystallkegel sind auf das reichste mit Pigment umhüllt, und aus der bekannten Länge eines solchen kann man ersehen, dass das Pigment nicht nennenswerth tiefer reicht, als ein Krystallkegel. Die der Retina zugewendeten Enden derselben schauen frei durch Öffnungen des Pigmentes hindurch, was an dem abgebildeten Schnitte freilich nicht zu sehen ist, da er nicht dünn genug war und das Pigment gerade in der untersten Schichte enorm dicht gehäuft liegt. An Flächenschnitten aber kann man sich hievon überzeugen. Ich hielt es für überflüssig, durch eine Abbildung zu erweisen, dass die Krystallkegelenden pigmentfrei sind, da die nebenstehende Abbildung von *Dyticus* dies zeigt, auch meines Wissens niemals behauptet worden ist, dass die Krystallkegel ganz im Pigment stecken. Das Wesentliche ist, dass das Pigment nicht nennenswerth tiefer reicht, als die Krystallkegel lang sind.

Ich möchte beiläufig auf die eigenthümlichen Fäden aufmerksam machen, die den Raum zwischen Krystallkegel und Netzhaut durchziehen und die nach oben hin in pyramidenförmige Fortsätze der Pigmentschichte übergehen. Ich konnte mich bei gewissen Präparaten überzeugen, dass diese Fäden unten an der Netzhaut inserirt sind. Die Richtung ihres Verlaufes ist in verschiedenen Abschnitten des Auges eine ungleiche; am Rande desselben erzeugen sie ein zierliches Bild, indem sie aus

rem vorwiegend tangentialen Verlauf umbiegend, fächerförmig
r Pigmentlage zustreben, um sich in der angedeuteten Weise
derselben zu inseriren.

Vergleicht man mit diesem Bilde den Durchschnitt des
lichteten Auges von *Hydrophilus* (Fig. 2), so gewahrt man eine
nzliche Umlagerung des Pigmentes. Dasselbe erstreckt sich
va um die Länge der Krystallkegel tiefer gegen das Innere des
ges. Der Raum zwischen den Kegeln ist pigmentarm geworden.

Man könnte denken, dass vielleicht die Krystallkegel eine
comotion vorgenommen haben. Ich überzeugte mich aber, dass
in allen Fällen der Cornea hart anliegen. Man sieht, dass die
gmentpyramiden jetzt tiefer stehen als in Fig. 1 und dass die
nze Schichte der Fasern auf einen engeren Raum zusammen-
lrängt worden ist. An der retinalen Pigmentschichte konnte
weder bei *Hydrophilus*, noch bei den Schwimmkäfern eine
Lichtwirkung zu beziehende Änderung bemerken.

Fig. 3 und Fig. 4 stellt je einen Krystallkegel mit dem
ugehörigen Sehstab von *Dyticus marginalis* dar. Der Bau des
ges unterscheidet sich nicht unwesentlich von dem bei *Hydro-
'us*, das Verhalten des Pigmentes — es sind die Contouren
selben mit der Zeichenkammer ausgeführt — ist aber wesent-
das gleiche.

Dasselbe ist von *Colymbetes* zu sagen, dessen Auge dem
Dyticus sehr ähnlich gebaut ist.

Ich kann also nicht daran zweifeln, dass die vordere Pig-
tschichte des zusammengesetzten Auges eine Rolle spielt,
im Wirbelthierauge der Iris zufällt, nämlich die Lichtstärke
Netzhautbildes zu reguliren. Sowie die Iris, indem sich die
lle zusammenzieht, die Basis jenes Strahlenkegels ver-
ert, dessen Spitze das Bild eines leuchtenden Punktes ist,
so fungiren die Pigmentscheiden, die sich über das hintere
der Krystallkegeln wie Hosen hinüberziehen; auch sie
len in jenem Strahlenkegel, dessen Basis im dioptrischen
rate liegt, Strahlenbündel auf Strahlenbündel von der Peri-
e nach dem Centrum fortschreitend ab, vielleicht bis nur
ein einziges übrig bleibt. Es wäre jenes Bündel, das in der
des zugehörigen Krystallkegels verläuft und den Punkt des
nstandes mit seinem Bilde als durch eine Gerade verbindet.

Nach der Länge der Pigmentscheiden, die vorkommen, scheint es, dass diese Form des Netzhautbildes auch besteht, es entspräche im Effect vollkommen der Vorstellung, welche Johannes Müller von der Functionsweise des Insectenauges entwickelte, wenn auch die Art, wie dieser Effect erzielt wird, von ihm anders vermuthet wurde.

Ohne hier auf die interessanten Thatsachen vom Leuchten der Insectenaugen näher einzugehen, will ich doch eine in dieser Richtung liegende Beobachtung Kühne's kurz besprechen, weil sie augenscheinlich mit dem eben Mitgetheilten im innigsten Zusammenhange steht, das Vorstehende aber auch durch sie eine Bestätigung und Erweiterung erfährt.

Jetzt, da wir wissen, dass das Netzhautbild vieler Insectenaugen ein dioptrisches Bild ist, wie das des Wirbelthierauges, nur durch Brechungen anderer Art entstanden, wird nicht daran zu zweifeln sein, dass die fundamentalen Principien, die Brücke's Untersuchungen über das Leuchten des Wirbelthierauges zu Tage gefördert haben, auch für das Insectenauge Giltigkeit haben müssen. Es wird also auch ein Insectenauge bei geeigneten Refractionszustand, wenn die Lichtquelle näherungsweise in der Richtung des beobachtenden Auges liegt, leuchten können. Sowie man das Wirbelthierauge am bequemsten mit Hilfe des Augenspiegels leuchtend sieht, wird dies auch beim Insectenauge der Fall sein. Nun hat Kühne[1] bei dieser Art der Beleuchtung folgende Beobachtung hauptsächlich an dem grossen Nachtschmetterling Todtenkopf (*Acherontia atropos*) und an *Notodon* (ich finde in Leunis' Zoologie nur *Notodonta*) gemacht. Bei Tage ist ein Leuchten beim Todtenkopfe nicht zu beobachten. Es beginnt am Abend und ist in der ersten Zeit der Beobachtung glänzend. Kühne erzählt: „Nachdem ich dem Thiere bis 10 Uhr bends Ruhe gelassen, fand ich die Augen wieder so auffällig l unter denselben Umständen feurig glühend, wie am Abend vor, aber ich bemerkte, dass sie während des Augenspiegelns cher werden, indem sich die lichte Kreisfläche unregelmässig engte und schwarze Figuren darin auftraten.“ Von *Notodonta*

---

[1] Eine Beobachtung über das Leuchten der Insectenaugen. Unters. a. d. physiol. Inst. d. Univers. Heidelberg. Bd. I, Heft 2.

ɔilt Kühne mit: „Wenige Minuten der intensiven Beleuchtung nügten, das Auge schwarz erscheinen zu lassen, wobei der le Kreis sehr regelmässig von aussenher einging.“

Es scheint mir, dass sowohl die Thatsache, dass das Augenchten bei Belichtung verschwindet, als die Art des Verschwinns, die allmälige Verkleinerung des leuchtenden Kreises, sich dem oben geschilderten Wandern des Pigmentes vollkommen lärt. Denken wir uns nämlich das Netzhautbild leuchtend und Insectenauge auf Unendlich[1] eingestellt, so liegt auf der nd, dass die von ersterer ausgehenden Strahlen nur soferne das Auge des Beobachters gelangen können, als sie der htungslinie desselben nahe liegen. Also ein Strahlenbündel, ches in der Richtung jenes Krystallkegels verläuft, dessen die beobachtende Pupille trifft, wird in diese hineingelangen jene Strahlenbündel, welche von demselben Punkte ausend in die benachbarten Kegeln eindringen. Diese letzteren en mit um so stärkerer Neigung in ihre Krystallkegel ein, eiter diese von dem ersten Strahlenbündel entfernt sind. Wenn nun aber in Folge der Beleuchtung jene Pigmentröhren von Mantelfläche der Kegeln nach hinten ziehen, so blenden sie einfallenden Strahlen vom Krystallkegel ab, und zwar um so er, je grösser der Winkel zwischen dem Strahle und der Axe Krystallkegels, also auch der Röhre, ist. Desshalb verfinstern bei allmäliger Verlängerung der Pigmenthosen erst die perigelegenen der wirksamen Facettenglieder: der Kreis engt allmälig ein. Kleine Unregelmässigkeiten im zeitlichen Vere der Pigmentverschiebung mögen die Ursache davon sein, unregelmässige schwarze Figuren im hellen Kreise aufn, während er schwindet.

Wir sehen auch hier wieder, dass die Pigmenthosen die e der Iris spielen, denn das Phänomen beim Wirbelthierauge ganz analog: entsprechend dem hellen sichtbaren Kreise Schmetterlingsauges hier die leuchtende Pupille, die in Folge

---

[1] Es ist das Letztere natürlich nicht strenge nothwendig. Da übrigens Netzhaut der zusammengesetzten Augen sehr dick ist, so wird man einem Refractionszustand in Bezug auf das Augenleuchten nur im einer Annäherung sprechen können.

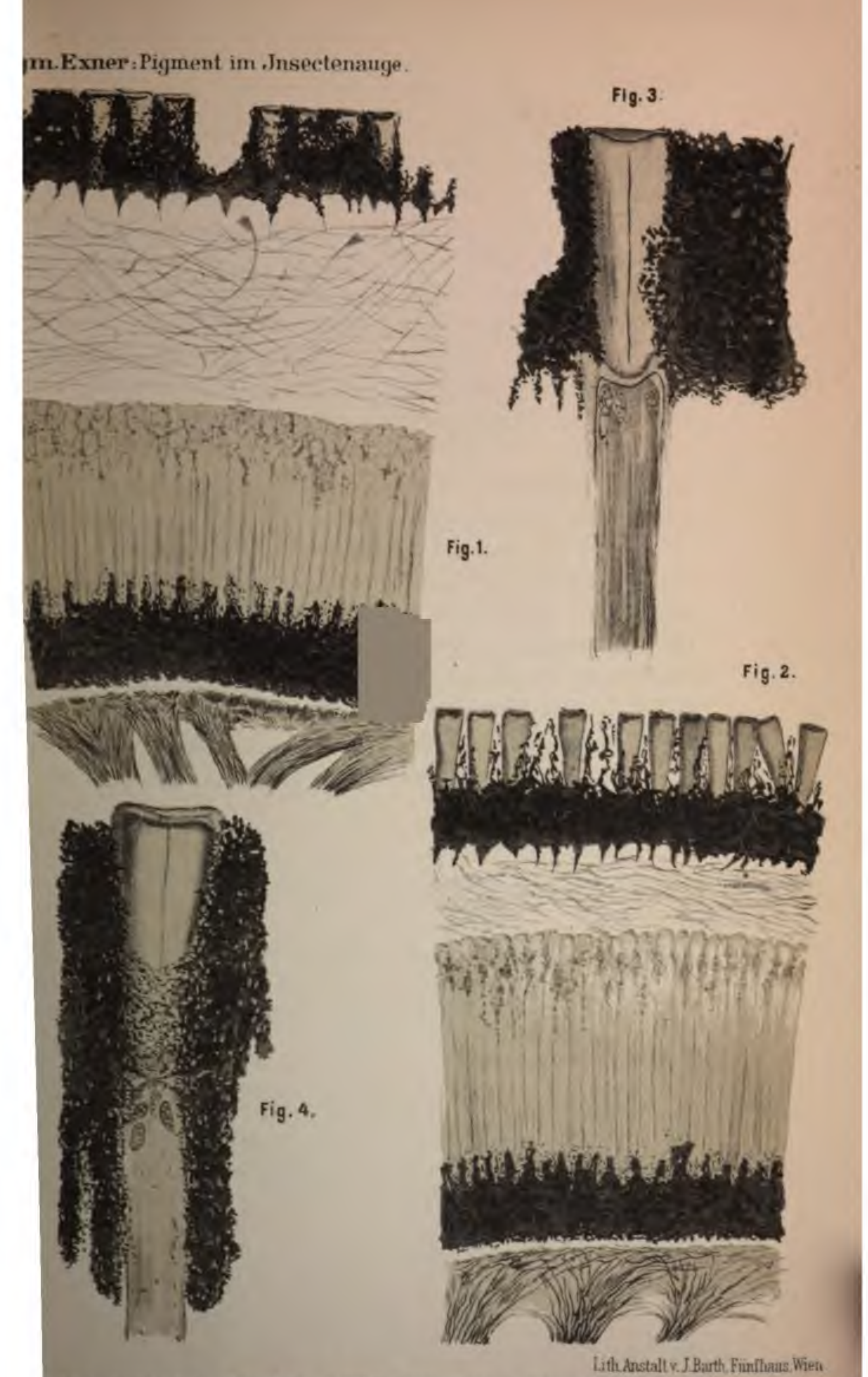
der Lichteinwirkung sich verkleinert, freilich schneller als dies beim Insectenauge der Fall ist.[1]

Aber die Versuche Kühne's lehren uns, wenn meine Deutung derselben richtig ist, noch etwas Anderes. Es fehlt nämlich das Leuchten bei Tage auch in der Dunkelheit und verschwindet am Abend an dem beleuchteten Theile des Auges, während es an einem anderen unbeleuchteten Theile bestehen bleibt. Daraus geht hervor, dass das Pigment bei Tage im ganzen Auge eine Reducirung der Helligkeit des Netzhautbildes vornimmt und dass es am Abend eine den Helligkeiten der verschiedenen Antheile des Sehfeldes angepasste Regulirung der Intensität des Netzhautbildes besorgt, was bekanntlich die Iris nicht zu bieten vermag.

Auch geben uns diese Versuche einen bequemen Massstab an die Hand, die Geschwindigkeit zu beurtheilen, mit welcher sich die Pigmentverschiebungen vollziehen, ja Kühne selbst hat mit gewohntem Scharfsinn aus der Geschwindigkeit, mit welcher das Augenleuchten erlischt, den Schluss gezogen, dass die dabei betheiligten Kräfte weder den Muskeln, noch den Gasen der Tracheen, sondern dem Pigmente entspringen mögen.

---

[1] Eine mit der geschilderten verwandte Erscheinung habe ich an *Dyticus*, weniger deutlich an *Hydrophilus*, gesehen. Sie besteht in Folgendem: Hält man den Käfer bei guter Beleuchtung vor sich, so gewahrt man in der bräunlichen Färbung des Auges einen schwarzen kreisrunden Fleck, der die grösste Ähnlichkeit mit der Pupille eines Wirbelthierauges hat. Dreht man das Thier um seine Axe, so wandert die scheinbare Pupille; man über-
gt sich, dass dieselbe immer jene Stelle einnimmt, an welcher die Axen
radiär gestellten Facettenglieder ganz oder näherungsweise in der
richtung des beobachtenden Auges stehen, mit anderen Worten, die
des Käferauges erscheint schwarz in der nächsten Umgebung der
welcher die Gesichtslinie des Beobachters dieselbe senkrecht
des Auges verzerrt sich desshalb die schwarze Stelle auch
wodurch die Ähnlichkeit mit der im Profil gesehenen
Die Erscheinung rührt offenbar daher, dass aus der
des Licht in den verschiedensten Richtungen zurück-
n der Richtung von dessen Axe, sie bleibt bestehen,
ge durch den Augenspiegel beleuchtet, kann also nicht
, wie die Schwärze der Pupille des Wirbelthierauges



Lith. Anstalt v. J. Barth, Fünfhaus, Wien



In der oben wiederholt genannten Abhandlung habe ich darauf hingewiesen, dass man die Art der dioptrischen Bilder, welche ich Summationsbilder nannte und die im Netzhautbilde des zusammengesetzten Auges ihre Vertretung im Thierreiche finden, theoretisch auch in anderer Weise behandeln kann. Es entwirft nämlich jedes Facettenglied ein aufrechtes Bild der äusseren Gegenstände auf der Netzhaut. Die Grenzen dieser Bilder sind verschieden für die verschiedenen Facettenglieder, und die Bilder decken sich in der Art, dass z. B. beim Leuchtkäferchen circa dreissig Bilder eines Objectpunktes auf der Netzhaut übereinanderfallen.

Bei dieser Art der Betrachtung des optischen Vorganges spielt die Pigmentröhre eines Facettengliedes die Rolle einer Blendung, welche bewirkt, dass die Ausdehnung des Bildes verringert wird, die Grenzen desselben also dem Centrum näher gerückt werden. In Folge dessen lägen also an einer Stelle des Summationsbildes nicht mehr dreissig, sondern nur wenige Bilder übereinander, und desshalb ist die Helligkeit des Netzhautbildes herabgesetzt. Ja es mag wohl bisweilen das Summationsbild soweit reducirt werden, dass jeder Punkt des Gegenstandes nur von einem Facettenglied abgebildet wird.

Erklärung der Abbildungen.

Fig. 1. Meridionalschnitt durch das Auge eines im Dunkeln gehaltenen und ebenda getödteten *Hydrophilus piceus*. Die Cornea fehlt. 210mal vergrössert. Die Umrisse der einzelnen Schichten, insbesondere der Pigmentlagen, sind mit dem Zeichenprisma aufgenommen.

Fig. 2. Dasselbe von einem im Sonnenschein gehaltenen und da getödteten Thiere derselben Art.

Fig. 3 und 4. Krystallkegel und vorderes Ende des Sehstabes nebst der Pigmenthülle von *Dyticus marginalis*, ebenso gezeichnet wie Fig. 1 und 2. Vergrösserung der Zeichnung 550. Fig. 3 von einem im Dunkeln gehaltenen, Fig. 4 von einem besonnten Thiere.



SITZUNGSBERICHTE

DER

RLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. IV. Heft.

ABTHEILUNG III.

**lie Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physio-
es Menschen und der Thiere; sowie aus jenem der theoreti-
schen Medicin.**

IX. SITZUNG VOM 4. APRIL 1889.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 25. März . erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden liedes dieser Classe Herrn Universitätsprofessor Dr. Franz nelius Donders in Utrecht.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch eben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VIII—X ober—December 1888) des XCVII. Bandes, Abtheilung II. b. Sitzungsberichte vor.

Die Organisations-Commission des Congrès internatio- de Zoologie in Paris ladet die kaiserliche Akademie zur nahme an diesem anlässlich der Weltausstellung 1889 vom 10. August in Paris tagenden Congresse ein.

Die Société Géologique de France ladet zur Theil- e an der am 18. August d. J. in Paris stattfindenden ausser- tlichen Versammlung dieser Gesellschaft ein.

Herr Prof. Dr. Friedrich Becke in Czernowitz dankt für m zur Vollendung seiner geologischen und petrographischen suchungen im Hohen Gesenke der Sudeten von der kaiser- Akademie bewilligte Subvention.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth übersendet eine in Gemein- t mit Dr. J. Herzig ausgeführte Arbeit: „Über Bestand- e der *Herniaria*."

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. L. Boltzmann über- t eine im physikalischen Institute der k. k. Universität in ausgeführte Arbeit von Dr. F. Streintz: „Über ein r-Quecksilber-Element und dessen Beziehung 'emperatur."

Das c. M. Herr Prof. Rich. Maly in Prag übersendet eine von Dr. Carl Brunner im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Oberrealschule in Karolinenthal ausgeführte Arbeit: „Über ein Hydrochinon und Chinon des Ditolyls."

Ferner übersendet Herr Prof. Maly eine von Dr. Robert Leipen im chemischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit, unter dem Titel: „Notizen über Caffeïn."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Beiträge zur Chemie des Zinn's. I. Zinnsulfid und Sulfozinnsäure," von L. Storch und
2. „Beiträge zur Chemie des Zinn's. II. Verhalten der Metazinnsäure zu Wismuth- und Eisenoxyd," von C. Lopéz und L. Storch.

Die vorgenannten beiden Arbeiten wurden im chemisch-analytischen Laboratorium (Prof. W. Gintl) der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag ausgeführt.

3. „Studien über die schleunige Gährung," Arbeit aus dem pflanzenphysiolog.-chemischen Institute der k. Universität in Agram von Dr. Ernst Kramer.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Bohuslav Brauner in Prag vor, mit der Aufschrift: „Zweite Mittheilung über eine Anomalie des periodischen Systems."

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Prof. A. Ameseder an der k. k. technischen Hochschule in Graz, unter dem Titel: „Die Quintupellage collinearer Räume."

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Dr. Vincenz Hilber, Privatdocent an der k. k. Universität in Graz, betitelt: „Geologische Küstenforschungen zwischen Grado und Pola am adriatischen Meere, nebst Mittheilungen über ufernahe Baureste," welche die Ergebnisse einer im vorigen Jahre mit Unterstützung der kaiserl. Akademie vorgenommenen Untersuchung enthält.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

(Fr)esenius, R., 1. Chemische Analyse der Soolquelle im Admiralsgarten-Bad zu Berlin. Wiesbaden, 1888; 8°; 2. Chemische Analyse der Kaiser Friedrich-Quelle (Natron-Lithionquelle zu Offenbach am Main. Wiesbaden 1889; 8°.

(Mül)ler-Hauenfels, A. R. v. Richtigstellung der in bisheriger Fassung unrichtigen mechanischen Wärmetheorie und Grundzüge einer allgemeinen Theorie der Ätherbewegungen. Wien 1889; 8°.

X. SITZUNG VOM 11. APRIL 1889.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 9. April d. J. erfolgten Ableben des ausländischen Ehrenmitgliedes dieser Classe Herrn Professor Michel Eugène Chevreul in Paris.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VIII (October 1888) des XCVII. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte, ferner das Heft II (Februar 1889) des X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. L. Boltzmann übersendet zwei im chemischen Universitätsinstitute zu Graz ausgeführte Untersuchungen:

1. „Zur Constitution der Chinaalkaloide." V. Mittheilung), von Prof. Dr. Zd. H. Skraup und Dr. J. Würstl.
2. „Die Halogenquecksilbersäuren," von G. Neumann.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Wahrscheinlichkeiten im Gebiete der aus den vierten Einheitswurzeln gebildeten complexen Zahlen."

Herr Prof. Dr. M. Nencki in Bern übersendet folgende zwei Arbeiten aus seinem Laboratorium:

1. „Die Prüfung der käuflichen Reagentien zur Elementaranalyse auf ihre Reinheit," von Prof. M. Nencki.
2. „Über einige aldehydische Condensationsproducte des Harnstoffs und den Nachweis des letzteren," von Dr. Ernst Lüdy.

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über die Entkung eines Kometen am 31. März durch Herrn Barnard am k Observatory in Californien, dessen Elementarsystem an der :. Wiener Sternwarte von Dr. J. v. Hepperger ermittelt und ɜh das Circular Nr. LXVIII der kaiserlichen Akademie der senschaften veröffentlicht wurde.

Der Vorsitzende, Herr Prof. Stefan, überreicht eine für Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Diffun von Säuren und Basen gegen einander."

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer überreicht in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten, und zwar:
„Über trocknende Ölsäuren" (VIII. Abhandlung), von K. Hazura.

„Über die Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Kaliumpermanganat." (III. Abhandlung), von A. Grüssner und K. Hazura.

Herr Prof. Dr. Franz Toula von der k. k. technischen schule überreicht eine von Herrn Nikolaus Karakasch in etersburg an ihn gelangte Abhandlung:
„Über einige Neocomablagerungen in der Krim."

Herr Dr. Richard R. v. Wettstein, Privatdocent an der Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: trag zur Flora des Orients. Bearbeitung der von . Heider 1885 in Pamphylien und Pisidien gesamen Pflanzen."

ändige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

ni, Jean, Contribution à la Météorologie électrique. Turin, 888; 8⁰.

and, H., L'immunité par les Vaccins chimiques. Prévention e la rage par le Vaccin tanacétique ou le Chloral. Paris, 888; 8⁰.

XI. SITZUNG VOM 9. MAI 1889.

r Secretär legt das eben erschienene Heft IX—X
ber-December 1888) des XCVII. Bandes, Abtheilung II. a,
zungsberichte, ferner das Heft III (März 1889) des
les der Monatshefte für Chemie vor.

s w. M. Herr Hofrath V. v. Zepharovich in Prag über-
eine Abhandlung: „Über Vicinalflächen an Adular-
ngen nach dem Baveno-Gesetze.“

s c. M. Herr Prof. Dr. E. Ludwig übersendet eine in
Laboratorium von den Herren Prof. Dr. J. Mauthner und
Suida ausgeführte Arbeit: „Über die Gewinnung von
us Phenylglycocoll.“

s c. M. Herr Prof. Richard Maly in Prag übersendet eine
on Herrn Friedrich Emich, suppl. Professor an der k. k.
ochschule in Graz: „Über die Amide der Kohlen-
(II. Mittheilung).

c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck über-
lgende zwei Abhandlungen:

Zur Theorie der Congruenzen.“
Zur Theorie der Kettenbrüche.“

c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer in Wien
t eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit:
Kenntniss einiger nicht trocknenden Öle,“
zura und A. Grüssner.

Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet
I. Mittheilung über die Ergebnisse seiner fortgesetzten
ngen: „Über Knochentransplantation.“

r übersendet Herr Prof. Adamkiewicz eine Abhand-
er die Nervenkörperchen im physiologischen
athologischen Zustande.“

SITZUNGSBERICHTE

DER

SERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. V. Heft.

ABTHEILUNG III.

die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physio-
des Menschen und der Thiere; sowie aus jenem der theoreti-
schen Medicin.

XI. SITZUNG VOM 9. MAI 1889.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft IX—X
ember-December 1888) des XCVII. Bandes, Abtheilung II. a,
itzungsberichte, ferner das Heft III (März 1889) des
ndes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Hofrath V. v. Zepharovich in Prag über-
t eine Abhandlung: „Über Vicinalflächen an Adular-
ingen nach dem Baveno-Gesetze."

Das c. M. Herr Prof. Dr. E. Ludwig übersendet eine in
n Laboratorium von den Herren Prof. Dr. J. Mauthner und
. Suida ausgeführte Arbeit: „Über die Gewinnung von
aus Phenylglycocoll."

as c. M. Herr Prof. Richard Maly in Prag übersendet eine
von Herrn Friedrich Emich, suppl. Professor an der k. k.
Hochschule in Graz: „Über die Amide der Kohlen-
" (II. Mittheilung).

as c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck über-
folgende zwei Abhandlungen:

„Zur Theorie der Congruenzen."
„Zur Theorie der Kettenbrüche."

s c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer in Wien
det eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit:
ur Kenntniss einiger nicht trocknenden Öle,"
Hazura und A. Grüssner.

err Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet
II. Mittheilung über die Ergebnisse seiner fortgesetzten
hungen: „Über Knochentransplantation."

ner übersendet Herr Prof. Adamkiewicz eine Abhand-
Über die Nervenkörperchen im physiologischen
pathologischen Zustande."

Herr Prof. Dr. M. v. Nencki in Bern übersendet folgende Mittheilung: „Die Prüfung der käuflichen Reagentien zur Elementaranalyse auf ihre Reinheit."

Ferner übersendet Herr Prof. v. Nencki folgende in seinem Laboratorium ausgeführte Untersuchungen über die Zersetzung des Eiweisses durch anaëobe Spaltpilze: 1. „Die aromatischen Spaltungsproducte," von M. v. Nencki; 2. „Zur Kenntniss der bei der Eiweissgährung auftretenden Gase," von M. v. Nencki und N. Sieber — und eine Arbeit: „Über die Bildung der Paramilchsäure durch Gährung des Zuckers," von M. von Nencki und N. Sieber.

Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup an der k. k. Universität in Graz übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Benzoylverbindungen von Alkoholen, Phenolen und Zuckerarten."

2. „Über die Constitution des Traubenzuckers."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Experimental-Untersuchungen über das periodische Gesetz." (I. Theil), von Dr. Bohuslav Brauner, Privatdocent für Chemie an der k. k. böhmischen Universität in Prag.
2. „Untersuchungen in der musikalischen Psychologie und Akustik," von K. Stecker, Lector für Musiktheorie an der k. k. böhmischen Universität und Professor an der Orgelschule in Prag.
3. „Über Kantengerölle in Böhmen," von Prof. Č. Zahálka in Raudnitz.

Das w. M. Herr Prof. Dr. Friedrich Brauer überreicht den in Verbindung mit Herrn Julius Edl. v. Bergenstamm verfassten IV. Abschnitt der Zweiflügler des k. k. Naturhistorischen Hofmuseums in Wien, enthaltend: „Vorarbeiten zu einer Monographie der *Muscaria schizometopa*. Pars I. Synopsis der Gattungen."

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak bespricht eine Arbeit des Herrn Prof. F. Becke in Czernowitz: Über die

rystallform des Traubenzuckers und optisch activer ıbstanzen im Allgemeinen."

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht drei in seinem ıboratorium von Herrn Dr. Fritz Blau ausgeführte Arbeiten:

1. „Neuerungen beim gebräuchlichen Verbrennungsverfahren."
2. „Notiz zur Darstellung von Mono- und Dibrompyridin."
3. „Über die trockene Destillation pyridincarbonsaurer Salze. I. Destillation des picolinsauren Kupfers."

Herr Prof. Lieben überreicht ferner eine von Herrn Reichl, Professor an der k. k. Staatsoberrealschule im II. Bezirk Wien, ihm übergebene Notiz, betitelt: „Eine neue Reaction f Eiweisskörper."

Herr Anton Handlirsch überreicht den IV. Theil seiner in n k. k. Naturhistorischen Hofmuseum im Wien ausgeführten beit: „Monographie der mit *Nysson* und *Bembex* verındten Grabwespen."

Herr Hugo Zukal in Wien überreicht eine Abhandlung er dem Titel: „Entwicklungsgeschichtliche Unterhungen aus dem Gebiete der Ascomyceten."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

cary, J., Mémoire sur le Problème des Trois Corps. Constantine, 1889; 4° (Autogr.).

ınston, R. M., Systematic Account of the Geology of Tasmania. Published by the Authority of the Government. Hobart Town, 1888; 4°.

yal College of Physicians of Edinburgh, Reports from the Laboratory of the Royal College of Physicians of Edinburgh. Edited by J. Batty Tuke and G. Sims Woodhead. Vol. I. Edinburgh and London, 1889; 8°.

XII. SITZUNG VOM 16. MAI 1889.

Das Comité für Errichtung des Grillparzer-Denkmales in Wien ladet die Mitglieder der kaiserlichen Akademie zu der am 23. d. M. stattfindenden feierlichen Enthüllung dieses Denkmales ein.

Herr P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten, übersendet eine Abhandlung: „Über die Wärmeausdehnung der Gase."

Herr Dr. Vincenz Hilber, Privatdocent an der k. k. Universität in Graz, übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Erratische Gesteine des galizischen Diluviums."

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Otto Stapf, Privatdocenten der k. k. Universität in Wien, mit der Aufschrift vor: „Kritische Bemerkungen zur Flora des Orientes."

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Allgemeine Sätze über die elektrostatische Induction."

Herr Dr. Rudolf Benedikt, Privatdocent und Adjunct an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht folgende zwei Arbeiten aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie dieser Hochschule:

1. „Zur qualitativen Bestimmung von Methoxyl," von R. Benedikt und A. Grüssner.
2. „Über die Zusammensetzung der festen Fette des Thier- und Pflanzenreiches," von R. Benedikt und K. Hazura.

XIII. SITZUNG VOM 23. MAI 1889.

Se. Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter setzt
Akademie mit hohem Erlasse vom 12. d. M. in Kenntniss,
Seine kaiserliche Hoheit der durchlauchtigste
r Erzherzog-Curator in der diesjährigen feierlichen
ung am 29. Mai erscheinen und dieselbe mit einer An-
che eröffnen werde.

Der Secretär legt das von der Boué-Stiftungs-Com-
ion der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in
cher Übersetzung herausgegebene Werk: „Die euro-
che Türkei von Ami Boué“ (La Turquie d'Europe
A. Boué. Paris, 1840) vor. (Bd. I und II. Wien, 1889; 8°.)

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. A. Rollett in Graz
endet eine Abhandlung: „Anatomische und physiolo-
he Bemerkungen über die Muskeln der Fleder-
se“.

Ferner übersendet Herr Regierungsrath Rollett eine von
Dr. Basilius Lwoff aus Moskau im physiologischen Insti-
ler Grazer Universität ausgeführte Arbeit: „Über die Ent-
lung der Fibrillen des Bindegewebes“.

Prof. R. v. Jaksch in Graz übersendet eine Abhandlung:
quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure
agensafte“.

Herr Prof. Dr. Franz Toula in Wien übersendet folgende
ilung: „*Pyrgulifera Pichleri* Hörn. in Bulgarien“.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Regierungsrath Prof. Dr. F. Mertens in Graz: „Über invariante Gebilde quaternärer Formen."

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Richard Firbas: „Über die in den Trieben von *Solanum tuberosum* enthaltenen Basen."

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Herrn K. Fuchs in Pressburg: Über die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit mit kugelförmiger Oberfläche."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Gruber, W. L., Beobachtungen aus der menschlichen und vergleichenden Anatomie. IX. Heft. (Mit 4 Tafeln.) Berlin, 1889; 4°.

tomische und physiologische Bemerkungen über die Muskeln der Fledermäuse

von

Alexander Rollett,
w. M. k. Akad.

(Mit 4 Tafeln.)

urch die Beobachtungen, welche von Ranvier, Grützner,
ir selbst und Anderen über das Vorkommen von quer-
ften Muskelfasern von abweichendem Baue und verschie-
physiologischen Eigenschaften gemacht wurden, sind eine
von Fragen aufgetaucht, deren Beantwortung erst möglich
rd, wenn wir erst noch das Gebiet unserer Erfahrungen
iter ausgedehnt haben werden, als das bisher geschehen ist.
ch ist gar kein Anhaltspunkt dafür gewonnen, sicher zu
iden, ob und welcher nothwendige Zusammenhang
n Bau und Function verschiedener Muskelfasern existirt.
ir wissen nur, dass verschiedene Dimensionen der Quer-
, verschiedenes Verhältniss des Sarkoplasmas und der
änlchen zu einander, verschiedene Zahl und Stellung
ne, verschiedenes Verhalten bei einzelnen chemischen
en diejenigen Merkmale sind, welche Muskelfasern be-
charakterisiren, die auch physiologisch von einander
den sind.

d treten aber auffallende Verschiedenheiten sowohl in
uf die Anordnung des Sarkoplasmas und der Muskel-
und zugleich verschiedene Stellung der Kerne ganz
s hervor. Ich erinnere an meine[1] Angaben über die

---

[1] nkschr. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Bd. XLIX, S. 81;
24; Bd. LIII, S. 193.

Coleopteren-Muskeln, besonders über jene von ***Hydrophilus*** und ***Dyticus***.

Bald sind dagegen nur die Dimensionen der Querschnitte und etwas reichlichere oder weniger reichliche Einlagerung körniger Masse ins Sarkoplasma besonders hervortretend, wie es Grützner[1] beim Frosch und einigen Warmblütern fand.

Bald ist die Dimension der Faserquerschnitte und die Stellung der Kerne dasjenige, was hauptsächlich die histologische Verschiedenheit bedingt, so bei den von Ranvier[2] untersuchten verschiedenen Muskeln des Kaninchens und Feldhasen.

Es ist nun gewiss sehr auffallend, dass das eine Mal mit sehr geringen Abweichungen im Baue dieselben physiologischen Verschiedenheiten verknüpft sind, wie das andere Mal mit sehr gewaltigen Abweichungen des Baues. Das Erstere ist zum Beispiele der Fall bei den trägen und flinken Muskeln der Hasen und bei den trägen und flinken Muskeln der Frösche und der Kröten; das Letztere bei den trägen und flinken Muskeln der Insecten.

In allen diesen Fällen scheint es aber, dass physiologische Abweichung und histologische Abweichung, sei die letztere nun sehr auffällig oder nur geringfügig, doch nothwendig mit einander verknüpft sind.

Anderseits herrscht aber gar keine Übereinstimmung zwischen den trägen Muskeln einerseits und den flinken Muskeln anderseits, wenn man alle trägen der verschiedenen Thiere und ebenso alle flinken der verschiedenen Thiere mit einander vergleicht.

Welche grosse Verschiedenheit zum Beispiel zwischen Bau der Fasern des weissen Kaninchenmuskels und des Dyticusmuskels und der hellen Fasern von grossem Querschnitte in den Froschmuskeln, die alle sich als flinke Muskeln erweisen; und welche grosse Verschiedenheit anderseits zwischen Bau der Fasern des rothen Kaninchenmuskels und des Hydrophilusmuskels und der trüben Fasern von kleinem Querschnitte in den Froschmuskeln, die alle sich als träge und ausdauernde erweisen.

---

[1] Recueil zoologique suisse, Tom. I, pag. 665.

[2] Archiv. de physiolog. 2. Ser, Tom I, pag. 5; compt. rend. 104. 1887, u. 107. 1888, pag. 971.

Hier ist also noch Vieles neu zu erfahren, ehe wir über den Zusammenhang von Bau und Function, auf welchen die Beobachtungen hinweisen, zu sicheren Urtheilen werden gelangen können.

Eine andere, wie ich glaube, sehr wichtige Frage ist die nach der einfachen oder gemischten Natur von Muskeln, welche wir als anatomische Individualitäten zu betrachten gewohnt sind. Ist ein bestimmt benannter Muskel nur aus einer Art von histologisch und physiologisch gleichwerthigen Fasern zusammengesetzt, oder ist er ein Gemenge aus histologisch und physiologisch ungleichwerthigen Fasern?

Grützner[1] hält es für die Regel, dass die Muskeln der Wirbelthiere nicht aus einerlei, sondern mindestens aus zwei-, vielleicht aus mehrerlei Fasern aufgebaut sind, und er hat auf diesen Satz wichtige Anschauungen über das Verhalten der Muskeln bei ihrer Thätigkeit gegründet.

Nach den Beobachtungen von Ranvier an den Kaninchenmuskeln, musste man aber auch den ersteren Fall in den rein rothen und in den rein weissen Muskeln dieses Thieres realisirt annehmen.

Und ich selbst[2] bin bei *Hydrophilus* und *Dyticus* zu dem Schlusse gekommen, dass bei dem ersteren Thiere in allen Muskeln Fasern von demselben Baue, von trägem Zuckungsverlaufe und ausdauernder Leistungsfähigkeit, dagegen bei dem letzteren Thiere wieder in allen Muskeln übereinstimmend, aber ganz anders als bei *Hydrophilus* gebaute Muskeln, von flinkem Zuckungsverlaufe und vergänglicher, aber immer durch Ruheperioden verhältnissmässig rasch wieder zu gewinnender Leistungsfähigkeit enthalten sind.

Man denke nun nur an die Schwierigkeiten, welche sich der experimentellen Erforschung von Muskeln entgegensetzen, die gemengt sind und an die gewiss viel leichtere Arbeit, die man mit nicht gemengten Muskeln hätte, um zu ermessen, welchen Gewinn uns die Entscheidung der aufgeworfenen Fragen bringen könnte.

---

[1] L. c. und Pflüger's Archiv. Bd. 41, S. 256.

[2] L. c. Bd. LIII.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen will ich dem Gegenstande, der uns hier beschäftigen soll, nur noch eine Betrachtung vorausschicken.

Es hatte anfangs den Anschein, als ob sehr weit gehende Verschiedenheiten im histologischen Baue der quergestreiften Muskelfasern nur bei den Evertebraten anzutreffen seien; bei den Vertebraten waren zwar durch mich[1], Ranvier,[2] Lavocat und Arloing[3] und durch Grützner[4] solche Verschiedenheiten bekannt geworden, allein sie erscheinen gering im Vergleich zu den Verschiedenheiten, welche bei den Muskeln von Käfern und anderen Insecten aufgedeckt wurden.

Heute wissen wir dagegen durch die Untersuchungen von Emery,[5] van Gehuchten[6] und Kölliker[7] über die Muskeln von Fischen und insbesonders durch die von Ranvier[8] begonnenen und von mir[9] vervollständigten Untersuchungen über die Flossenmuskeln und die übrigen Skelettmuskeln von *Hippocampus*, dass auch bei Vertebraten äusserst weitgehende Differenzen im Bau der quergestreiften Muskelfasern vorhanden sein können.

Während meiner Untersuchungen über die quergestreiften Muskeln, welche sich nunmehr auch auf eine grosse Zahl von Vertebraten ausgedehnt haben, fand ich nun unter Anderem auch, dass die Muskeln der Fledermäuse ganz besondere Eigenthümlichkeiten darbieten, und über diese will ich hier berichten.

Ich werde, um sofort das Wesentlichste zu treffen, mit der Betrachtung des Querschnittes vergoldeter Muskelfasern beginnen.

---

[1] Diese Berichte. Bd. XXIV. S. 291.

[2] l. c.

[3] Recherches sur l'anat. et la physiol. des muscl. striés [illegible] Toulouse 1875.

[4] l. c.

[5] Emery, Archiv ital. de Biolog. T. II. p. [illegible] 1882.

[6] van Gehuchten, Étude sur la structure intime de la cellule musculaire striée chez les vertébrés. Extrait de la revue „La Cellule", T. IV, fasc. 1888.

[7] Kölliker, Zeitschrift für wissenschaftl. Zoolog. Bd. XLVII. 1888.

[8] Ranvier, Archives de physiol. [illegible] 1874, pag. [illegible]. Leçons d'anatomie générale sur le système muscul. Paris 1880, p. [illegible].

[9] Rollett, Archiv f. mikroskop. Anat. Bd. XXXII. 1888, S. [illegible].

(Goldbad, 0·5% Goldchlorid enthaltend, durch 5—10 Minuten, dann Reduction in Bastian-Pritchard'scher Flüssigkeit, darüber und über die Herstellung der Querschnitte s. Arch. f. mikroskop. Anat., Bd. XXX, S. 237.)

Das auf dem Querschnitte vergoldeter Muskelfasern von Vertebratenmuskeln auftretende, durch Gold roth gefärbte Netz der Sarkoplasmabalken erscheint in der Regel äusserst zart, die Balken desselben sind sehr gleichmässig dick und an den Berührungspunkten sitzen regelmässige, kleine, runde Knoten, wie dieses Bild oft dargestellt ist und wie es sich besonders oft wiederholt auf den der citirten Abhandlung van Gehuchten's über die Vertebratenmuskeln beigegebenen Tafeln findet.

Bei den Muskeln der Fledermäuse verhält sich die Sache anders. Es treten bei denselben zahlreiche grobe, unregelmässig gestaltete und nach der einen oder anderen Richtung ausgezogene Knoten zu Tage. Dagegen sind die die Seiten der polygonalen Muskelsäulchen begrenzenden und die Knoten mit einander verbindenden Sarkoplasmabalken von grosser Zartheit. Es sind diese Verhältnisse in Figur 1 dargestellt.

Das Bild ist ein befremdendes und derjenige, welcher es zuerst sieht, muss sehr darauf achten, es richtig zu deuten.

Es machen sich nämlich die Knoten so sehr geltend, dass man sie für Querschnitte von Muskelsäulchen zu halten geneigt sein könnte, wenn man die zarten, die wirklichen Cohnheim'schen Felder, die hier wie immer nach der Vergoldung weiss bleiben, trennenden, feinen Verbindungsbrücken der Knoten übersehen würde.

Mir war dieses Bild freilich nicht so schwer zu entziffern, denn ich wurde sofort daran erinnert, dass ich bei Käfermuskeln schon ein ganz damit übereinstimmendes Bild gesehen hatte.

Es tritt dort bei Aphodiusarten und bei anderen Scarabäiden z. B. bei *Onthophagus*-Arten, bei *Rhizotrogus solstitialis* und *Hoplia squamosa* ganz regelmässig auf, und von dem an vorletzter Stelle genannten Käfer habe ich es in meinen Untersuchungen[1] über den Bau der quergestreiften Muskelfasern als besondere Specialität beschrieben und abgebildet.

---

[1] Denkschr. kais. Akad. der Wissenschaften in Wien. Bd. XLIX, S. 130 u. Taf. IV, Fig. 23.

Wir haben es also bei den Fledermausmuskeln mit einer auffallend überwiegenden Ansammlung von Sarkoplasma zwischen den Muskelsäulchen im Innern der Fasern zu thun.

Dadurch erhält auch die Längenansicht vergoldeter Fledermausmuskeln im Vergleich mit der Längenansicht, welche vergoldete Vertebratenmuskeln gewöhnlich zeigen, etwas Besonderes.

Eine vergoldete Faser der Länge nach gesehen, ist in Fig. 2 dargestellt. Man sieht an derselben eine grobe Längsstreifung, bedingt durch den Wechsel vergoldeter und nicht vergoldeter Theile der Muskelfaser. Weiss erscheinen die Muskelsäulchen, die gequollen und an den den Streifen *Z* entsprechenden Stellen eingeschnürt sind. Dazwischen finden sich die optischen Längsschnitte der stark roth gefärbten Verdickungen, der Sarkoplasmawände mit regelmässig folgenden, leichten Verbreiterungen, welche den Knotenreihen erster Ordnung entsprechen; man vergleiche in dieser Beziehung meine Untersuchungen etc. I. Theil, l. c. S. 170 u. d. f. und meine Abhandlung über die Flossenmuskeln des Seepferdchens l. c. S. 243.

Ich habe das Goldbild, welches ich nun beschrieben habe, bei allen Fledermäusen, die ich untersuchte, gefunden. Es waren *Vesperugo noctula* und *pipistrellus*, *Vespertilio murinus*, *Plecotus auritus* und *Rinolophus ferrum equinum* und *hyposideros*, für deren Bestimmung ich dem Collegen Prof. v. Mojsisovicz zu Dank verpflichtet bin.

Am schönsten ausgeprägt ist das Bild in den *Muscul. pectoralis major*, *serratus anticus* und *infraspinatus*. Es kehrt aber auch in allen anderen untersuchten Muskeln: *M. biceps brachii* mit *coraco brachialis; M. triceps brachii; M. deltoideus; M. cucullaris*; *M. latissimus dorsi* und *M. rhomboideus;* ferner in dem *M. quadriceps femoris* und den *M. adductores fem.* mit den Beugern wieder, nur zeigen sich bei etwas kleinerem Querschnitte der Fasern auch kleinere Knoten in denselben. Es ist das besonders bei den letztgenannten Extremitätenmuskeln der Fall. Abgesehen von diesen geringen und unwesentlichen Unterschieden wiederholt sich in allen Muskeln im Wesentlichen derselbe Bau. Für die Bestimmung der Muskeln und die Herstellung eines Orientirungspräparates danke ich bestens Herrn Collegen Prof. Zuckerkandl.

Ich werde nun, wie ich das auch in meinen früheren Muskel-
beiten gethan habe, die Goldbilder vergleichen mit den Bil-
ern, welche man von Muskeln erhält, die man in Alkohol ge-
irtet und mit Hämatoxylin[1] gefärbt hat.

Ich mache darauf aufmerksam, dass hier rasches Härten
nz frischer Muskeln in starkem, 95gradigen Alkohol nothwendig
, und dass man dieses dadurch erzielen muss, dass man frisch
tödtete Thiere enthäutet und ausweidet, so dass, nachdem man
ch noch den Kopf entfernt hat, nur die an den Knochen haften-
n Muskeln noch vorhanden sind. Dagegen empfiehlt es sich
ht, Thiere in toto mit Haut und Haaren und Eingeweiden in
kohol zu härten, weil im letzteren Falle die Muskeln Verände-
gen erleiden, durch welche namentlich ihr Querschnittsbild ein
sentlich abweichendes Ansehen gewinnt. Darauf werde ich
ter zurückkommen.

Ein gut gelungenes, mit Hämatoxylin gefärbtes Präparat
in Fig. 3 auf dem Querschnitte, in Fig. 4 auf dem Längs-
nitte zu sehen.

Die Muskelsäulchen, Cohnheim'schen Felder, erscheinen
dem Querschnitte blau gefärbt, durch feine, weisse Adern von
nder getrennt. Diese laufen in weissen Knoten zusammen,
che bald von nur wenigen, bald von einer grösseren Anzahl
Muskelsäulchen-Querschnitten umstellt erscheinen.

Der Querschnitt, Fig. 3, zeigt zugleich einen schön blau
rbten Kern an der Oberfläche der Muskelfaser zwischen der
gestreiften Substanz und dem Sarkolemma. Es ist das die-
e Lage der Kerne, welche an allen untersuchten Muskeln
ahmslos vorhanden war.

Auf dem Längsschnitte der also behandelten Muskelfasern,
4, ist es wieder die grobe Längsstreifung, welche vor Allem
Augen fällt. Die Muskelsäulchen, in ihren Gliedern Q am
sten blau gefärbt, nehmen sich wie breite, lose neben
der liegende Bänder aus. Die Zwischenräume zwischen den-
n erscheinen weiss, sie entsprechen den optischen Längs-
tten der stärkeren Sarkoplasma-Anhäufungen im Innern der
eln.

---

[1] Vergleiche Untersuchungen, l. c. Bd. LI, S. 24.

Die Muskelsäulchen und folglich auch die Zwischenräume zwischen denselben erscheinen meist nicht gerade gestreckt, sondern in der Regel nehmen sie einen geschwungenen Verlauf und man sieht in der Tiefe der weissen Zwischenräume bei einer bestimmten Einstellung die Contouren tiefer liegender Muskelsäulchen auftauchen und wieder verschwinden.

Die Anordnung von Muskelsäulchen und Sarkoplasma stimmt also an solchen Präparaten völlig überein mit dem, was die Goldbilder darüber lehrten.

Werden die Muskeln nicht, wie früher empfohlen wurde, rasch gehärtet, sondern verzögert sich die Härtung, wie das geschehen kann, wenn man Thiere in Alkohol ertränkt oder etwa nur mit abgeschnittenem Kopfe in Alkohol bringt, dann zeigen alle oder viele, oder nur wenige Querschnitte von Fasern in demselben Präparate das eigenthümliche Bild, welches in Fig. 5 dargestellt wurde.

Man sieht in einer gleichmässig dunkler gefärbten Masse helle, rundliche Felder, welche sich wie durchgeschlagene Löcher ausnehmen.

Als ich diese Bilder zuerst beobachtete, wurde ich sofort an die Abbildung, welche ich[1] früher einmal von dem Querschnitte der Herzmuskelfasern des Ochsen gegeben habe, erinnert.

Ich habe damals für die Muskeln des Ochsenherzens die Anschauung vertheidigt, dass die scharf begrenzten, runden, hellen Flecken des Querschnittes die Querschnitte von Längsspalten, von Zwischenräumen zwischen den Fibrillen darstellen, welche Spalten ich mit dem von Leydig und Kölliker kurz vorher für die Muskelfasern geltend gemachten Lückensysteme identificirte.

Nach unseren heutigen Anschauungen sind das die stärkeren Sarkoplasmadurchgänge im Innern der Muskelfasern und ihre Anordnung auf dem Querschnitte. Fig. 5 kann uns nach dem, was wir soeben über den Bau der Fledermausmuskeln gehört haben, nichts Unverständliches bieten.

Etwas Anderes ist es mit der Frage, warum in der Figur 5 nur die Knoten der Sarkoplasmawände zu sehen sind, dagegen die dünnen Verbindungsblätter der Knoten zwischen den Muskel-

[1] Diese Berichte, Bd. XXIV, l. c. und Fig. 5.

säulchen verwischt erscheinen und damit auch die Cohnheim'schen Felder des Querschnittes. Man kann sich das nur durch eine eigenthümliche Veränderung erklären, welche das Sarkoplasma oder die Muskelsäulchen oder beide zugleich erleiden und vermöge welcher das Sarkoplasma aus den engen Zwischenräumen zwischen den Muskelsäulchen bis zur Unkenntlichkeit verdrängt wird. An mit Hämatoxylin gefärbten Präparaten erscheinen solche Muskelfaserquerschnitte gleichmässig blau bis auf die runden Felder, welche weiss bleiben.

Ich habe schon wiederholt die Anschauung vertheidigt, dass das Sarkoplasma der Muskeln den Grad von Plasticität, welchen man ihm zuschreiben muss, noch beibehält, während schon die Muskelsäulchen unter dem Einfluss von Reagentien bestimmte Formveränderungen erleiden, weil sich nur so die Säurebilder, die Goldbilder, die Bilder, welche Alkoholmuskeln oder langsam unter den Augen des Beobachters absterbende Muskeln im Vergleich mit lebend untersuchten Muskelfasern zeigen, erklären. In die Reihe dieser Vorgänge muss auch die Veränderung gestellt werden, welche beim langsamen Absterben der Muskeln in Alkohol das Bild des Querschnittes hervorbringt, welches in Fig. 5 dargestellt wurde.

Wir können demselben ein wahres Gegenbild zur Seite stellen, welches an Fledermausmuskeln gefunden wird, die in Müller'scher Flüssigkeit gehärtet worden sind. Ein solches Bild stellt die Figur 6 dar. An diesem sieht man die Sarkoplasmabrücken zwischen den einzelnen Muskelsäulchen und Knoten verbreitert, die Muskelsäulchen rundlich und völlig von einander isolirt. Die beiden Bilder, Fig. 5 und 6, sind bei tiefer Einstellung gezeichnet und darauf ist sehr wohl zu achten.

Bei hoher Einstellung kehrt sich Hell und Dunkel in jedem . Würde man aber z. B. Fig. 5 bei hoher und Fig. 6 bei tiefer Einstellung neben einander betrachten, so würden sie beide einander zum Verwechseln ähnlich sehen. Dass man nicht in der at in die Lage komme, die Muskelsäulchen in dem einen de mit den Sarkoplasmadurchgängen in dem anderen zu verwechseln, erreicht man also nur dadurch, dass man dem mit dem Wechsel der Einstellung einhergehenden Wechsel von Hell und Dunkel die sorgfältigste Beachtung zuwendet.

Ich habe jetzt noch anzugeben, ob man auch an ganz frisch, ohne Zusatz unter dem Mikroskope untersuchten, einem lebenden Muskel entnommenen Präparaten die eigenthümliche Anordnung von Sarkoplasma und Muskelsäulchen wahrnimmt, welche wir den Fledermausmuskeln auf Grund unserer bisherigen Beobachtungen zuschreiben müssen. Das ist der Fall. Fürs erste sieht man sofort die deutliche und grobe Längsstreifung. Hätte man immer nur frische Fledermausmuskeln zur Ansicht bekommen, so hätte man wahrscheinlich niemals an der fibrillären Natur des Inhaltes der quergestreiften Muskelfasern im lebenden Zustande gerüttelt. Im Gegentheile, man hätte diesen Muskeln gerade sehr dicke und deutlich sichtbare Fibrillen zuschreiben müssen. Es gelingt aber nicht bloss auf dem Längsschnitte frischer Fledermausmuskeln die Eigenthümlichkeiten derselben zu sehen. Man wird bei Anfertigung von zahlreichen Präparaten auch bald solche finden, wo sich Schrägschnitte oder auch reine Querschnitte der Fasern so präsentiren, dass man an denselben völlig überzeugende Beobachtungen machen kann.

Man kann dann solche Präparate, ohne dass das Bild wesentliche Veränderungen erleidet, durch kurzdauernde Einwirkung von einprocentiger Überosmiumsäure fixiren und in Glycerin einschliessen. Nach einem solchen Präparate ist der Querschnitt, Fig. 7, gezeichnet.

Es scheint mir nun noch eine Thatsache bemerkenswerth zu sein. Sie betrifft eine gewisse Ähnlichkeit, welche die Fledermausmuskeln mit den Herzmuskeln besitzen; auch in den letzteren bedingen grössere Ansammlungen von Sarkoplasma in ihrem Innern die bekannte deutliche Längsstreifung, welche sie zeigen, und welche besonders von Ranvier hervorgehoben wurde.

Auch auf dem Querschnitte zeigen die Herzmuskeln breite und stellenweise verdickte Sarkoplasmabalken zwischen den Muskelsäulchen. Die letzteren haben aber eine sehr mannigfache Gestalt.

Ich kann hier eine inzwischen von Kölliker[1] beobachtete und veröffentlichte Thatsache bestätigen, welche mir schon im

[1] Kölliker, Sitzungsber. der Würzburger physik. med. Gesellschaft. III. Sitzung vom 19. Jänner 1889.

vorigen Herbste bei einer Untersuchung des Herzfleisches vom Menschen, vom Hunde, Pferde und Schweine bekannt geworden ist.

In den Herzmuskelfasern haben die Muskelsäulchen oft die Form radiär gestellter Blätter. Am meisten beständig und schön fand ich das am Hundeherzen; am Herzen des Menschen und des Pferdes kommt es auch vor. Allein hier kommen, wie das auch Kölliker anführt, auch schon viele rundliche und prismatische Muskelsäulchen, namentlich im Innern der Querschnitte oder auch über dem ganzen Querschnitte vor. Das letztere ist beim Schweine der häufigste Fall.

In allen diesen Fällen ist aber die die grobe Längsstreifung der Muskelzellen bedingende, reichliche Menge von Sarkoplasma zwischen den Muskelsäulchen auffallend.

Ich habe aber nun den vorhergehenden Mittheilungen über den Bau der Muskelfasern der Fledermäuse noch eine weitere Mittheilung anzufügen, welche die Zusammensetzung der durchgehends roth gefärbten Muskeln dieser Thiere betrifft und die letztere zu vergleichen mit der Zusammensetzung der Muskeln einiger anderer Thiere.

Die Muskelfasern der Fledermäuse sind dünne, zarte Fasern. Fig. 8 stellt den Querschnitt eines Bündels aus dem Brustmuskel eines *Vespertilio murinus* dar. Man vergleiche damit Fig. 9, 10 und 11, welche der Reihe nach Querschnitte von Fasern aus rothem Kaninchenmuskel *(M. semitendinosus)*, aus weissem Kaninchenmuskel *(M. adductor magnus)* und aus dem Gastrocnemius des Frosches darstellen. Alle Schnitte rührten von in 95%igem Alkohol gehärteten, in derselben Weise behandelten Muskeln her. Sie wurden alle mit dem Zeichenprisma bei Hartnack Object 4, unter völlig gleichen Bedingungen gezeichnet. Sie können also für unsere Zwecke mit genügender Genauigkeit zu directem Vergleiche benützt werden.

Man sieht nun an diesen Schnitten ausser der schon berührten Zartheit der Fledermausmuskeln, von welcher ich hervorhebe, dass sie in ähnlicher Weise in allen Muskeln aller untersuchten Species wiederkehrt, noch das Folgende. In dem Fledermausmuskel kommen Schwankungen der Grösse der Querschnitte vor, welche sich aber in sehr engen Grenzen halten, so dass der Querschnitt den Eindruck einer gewissen Gleichförmigkeit der Felderung hervorruft.

Es ist das, wie man bei Vergleichung der Muskeln verschiedener Thiere finden wird, der seltenere Fall. Gewöhnlich zeigen die einen Muskel zusammensetzenden Fasern ein sehr verschiedenes Kaliber. Das ist z. B. sehr ausgesprochen zu sehen an den Froschmuskeln (Fig. 11), wo neben sehr grossen Faserquerschnitten sehr kleine Faserquerschnitte und dazwischen liegende Grössen vorhanden sind.

Das Verhältniss der Zahl der grösseren und kleineren Querschnitte ist in den einzelnen Muskeln ein wechselndes.

Ähnliches sieht man nun in den Muskeln zahlreicher Säuger. Ja selbst an den weissen Kaninchenmuskeln, Fig. 20, welche die überwiegende Anzahl der Skelettmuskeln des Kaninchens ausmachen, sind sehr grosse Schwankungen in den Durchmessern der Faserquerschnitte vorhanden, dagegen verhalten sich die rothen Kaninchenmuskeln, zu welchen nur wenige bestimmte Muskeln dieses Thieres zählen, anders. Hier findet man eine mehr gleichförmige Felderung des Querschnittes, weil auch hier die Schwankungen der Grösse der Faserquerschnitte sich in engen Grenzen halten.

Nachdem ich die beschriebenen Eigenthümlichkeiten der Fledermausmuskeln in Erfahrung gebracht hatte, interessirte es mich begreiflicherweise, etwas über die physiologischen Eigenschaften derselben zu erfahren. Zunächst wollte ich Einzelzuckungen der Muskeln sich verzeichnen lassen. Man stösst aber bei solchen Versuchen auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten.

Zunächst ist die Immobilisirung der Thiere nicht in der erwünschten Weise zu erreichen. Nach erfolglosen Versuchen, das auf andere Weise zu erzielen, blieb ich bei zwei Methoden. Ich durchschnitt den Thieren das Rückenmark kurz nach seinem Abgange vom verlängerten Marke und überdies die Nerven der Muskeln, welche untersucht werden sollten, oder die Thiere wurden chloralisirt, indem ich ihnen unter die Haut des Rückens 0·15 cm^3 einer Lösung von Chloralhydrat spritzte, welche auf 100 Theile Wasser 20 *g* Chloralhydrat enthielt. Auf die Dose von 0·03 *g* schlafen die Thiere bald ein und sind dann lange zu Versuchen brauchbar. Die Muskeln wurden immer direct durch passend aufgesetzte Elektroden gereizt.

Die Zuckungen wurden aufgeschrieben mittelst des Myographion von **Marey**, auf dessen Korkplatte die Thiere mittelst

Stecknadeln befestigt wurden, nachdem der Muskel mit dem Hebel verknüpft war. Die ganze Anordnung der Versuche und des Reizapparates war dieselbe, welche ich in meinen Beiträgen[1] zur Physiologie der Muskeln beschrieben habe.

Die Experimente wurden zum grössten Theile an *Vespertilio murinus* gemacht, nur wenige Versuche machte ich an *Rinolophus ferrum equinum* und *hyposideros*.

Die Muskeln, an welchen die Versuche angestellt wurden, waren der *M. pectoralis major*, der *M. biceps* und *triceps brachii* und die Adductorengruppe des Schenkels.

Die Tafel III, Fig. 12, 13, 14 und 15, zeigt durch einzelne Öffnungsinductionsschläge bei mässiger Belastung erhaltene Einzelzuckungen der genannten Muskeln. Die Stimmgabelschrift bedeutet ein Hundertstel Secunden.

Wie man sieht, ist der Zuckungsverlauf der einzelnen Muskeln kein wesentlich verschiedener. Aus der Reihe aller mir vorliegenden Zuckungscurven der verschiedenen Muskeln berechnete ich im Mittel für das Stadium der latenten Reizung 0·025 Secunden, für den aufsteigenden Curventheil 0·146 Secunden, für den absteigenden Curventheil 0·350 Secunden, also für die Zuckungsdauer 0·496 Secunden.

Darnach erscheinen unsere Muskeln träger als alle Froschmuskeln nach den Angaben von Cash (0·300—0·104 Secunden Zuckungsdauer), aber flinker als alle Schildkrötenmuskeln (1·800 bis 0·550 Secunden Zuckungsdauer); flinker als die rothen Kaninchenmuskeln (etwa 1·0 Secunde Zuckungsdauer), aber viel träger als die weissen Kaninchenmuskeln (0·25 Secunden Zuckungsdauer). Sie würden unter den Käfermuskeln (0·112 bis 0·527 Secunden Zuckungsdauer) den trägsten nahestehen.

Ich habe mich viel bemüht, von den Muskeln der Fledermäuse rasche Zuckungen zu erhalten, indem ich möglichst sorgfältig und rasch präparirte und die Reizstärke genau abstufte, allein es ist mir das niemals gelungen.

Nichtsdestoweniger will ich das Resultat, dass die Muskeln der Fledermäuse durchaus zu den trägen Muskeln gehören, doch nur mit aller Vorsicht hinstellen. Man weiss ja, wie rasch die

[1] L. c. Bd. LIII.

flinken Muskeln geschädigt werden und die Art, wie wir die Thiere für die Versuche herrichten mussten, könnte doch eine frühzeitige Schädigung flinker Antheile der Muskeln herbeigeführt haben.

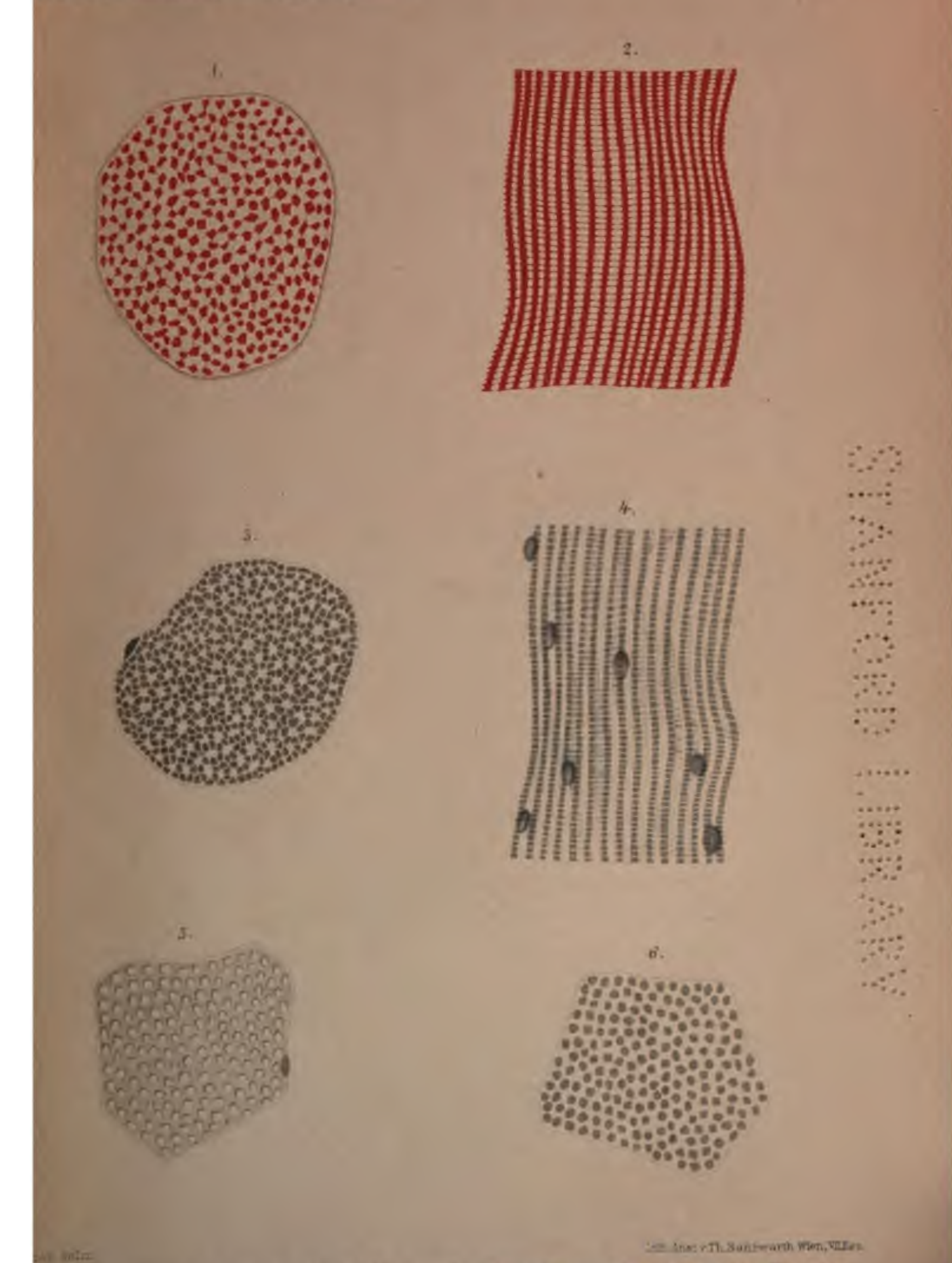
Wahrscheinlich ist das aber nach dem anatomischen Befunde an den Muskeln nicht. Mit der Annahme, dass die Fledermausmuskeln aus trägen Muskelfasern aufgebaut sind, stimmen endlich auch alle Tetanusversuche überein.

Ich habe in dieser Beziehung alle genannten Muskeln geprüft und im Ganzen sehr übereinstimmende Resultate erhalten. Die Art, wie der Tetanus entsteht und die Ausdauer in demselben, weisen immer nur auf träge Fasern in den Fledermausmuskeln hin.

Auf Tafel IV, Fig. 16, ist ein Versuch an der Adductorengruppe des Schenkels mitgetheilt. Er stellt etwas über $2^1/_2$ Secunden währende Tetani, die sich in Pausen von nahe einer Minute wiederholen, bei Reizfrequenzen dar, die zwischen 6—24 in der Secunde liegen.

Er ist erhalten mit den Mitteln, die ich in meinen Beiträgen zur Physiologie der Muskeln beschrieben habe. Und zwar ist nur der erste und fünfte und achte Versuch aus der Reihe der Versuche ausgewählt. Der Muskel war bei dem Versuche mit 15 *g* belastet und wiederholte die durch Pausen getrennten Tetani bis zum Ende des Versuches VIII, während nahezu einer Stunde 56 Mal. Die Curven zeigen, dass seine Leistungsfähigkeit dabei nur allmählich abnimmt. Ganz ähnliche Versuche liegen mir, wie gesagt, von den übrigen untersuchten Muskeln vor.

So viel bin ich bis jetzt im Stande über die Muskeln der Fledermäuse mitzutheilen. Sollte sich die gleichförmige Zusammensetzung der Muskeln dieser Thiere bestätigen, dann dürften vielleicht grosse Chiropteren, z. B. fliegende Hunde, willkommene Versuchsthiere für die Entscheidung allgemeiner Fragen werden.



Lith.Anst.v.Th.Bannwarth Wien, VII.Bez.

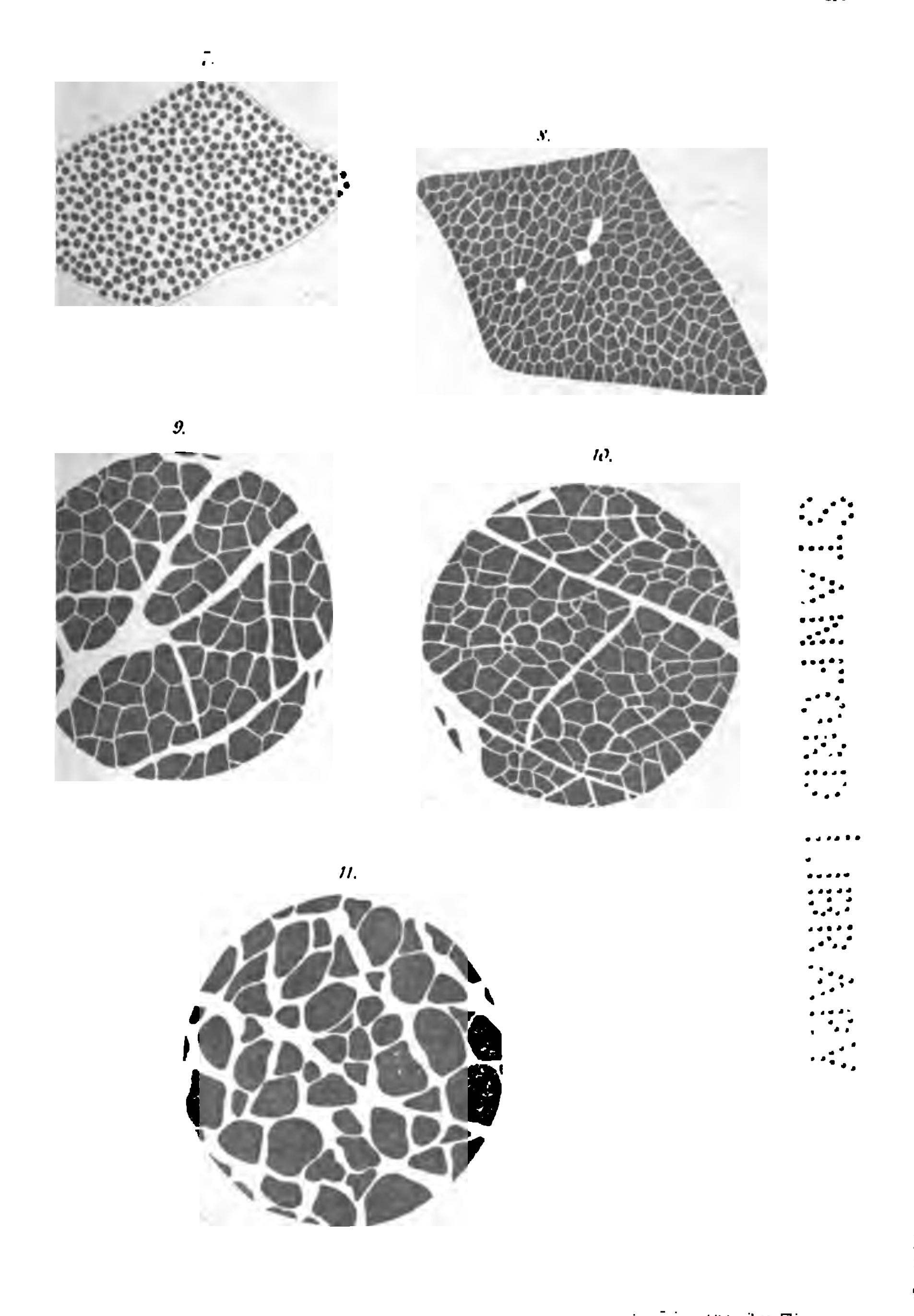

7.
8.
9.
10.
11.

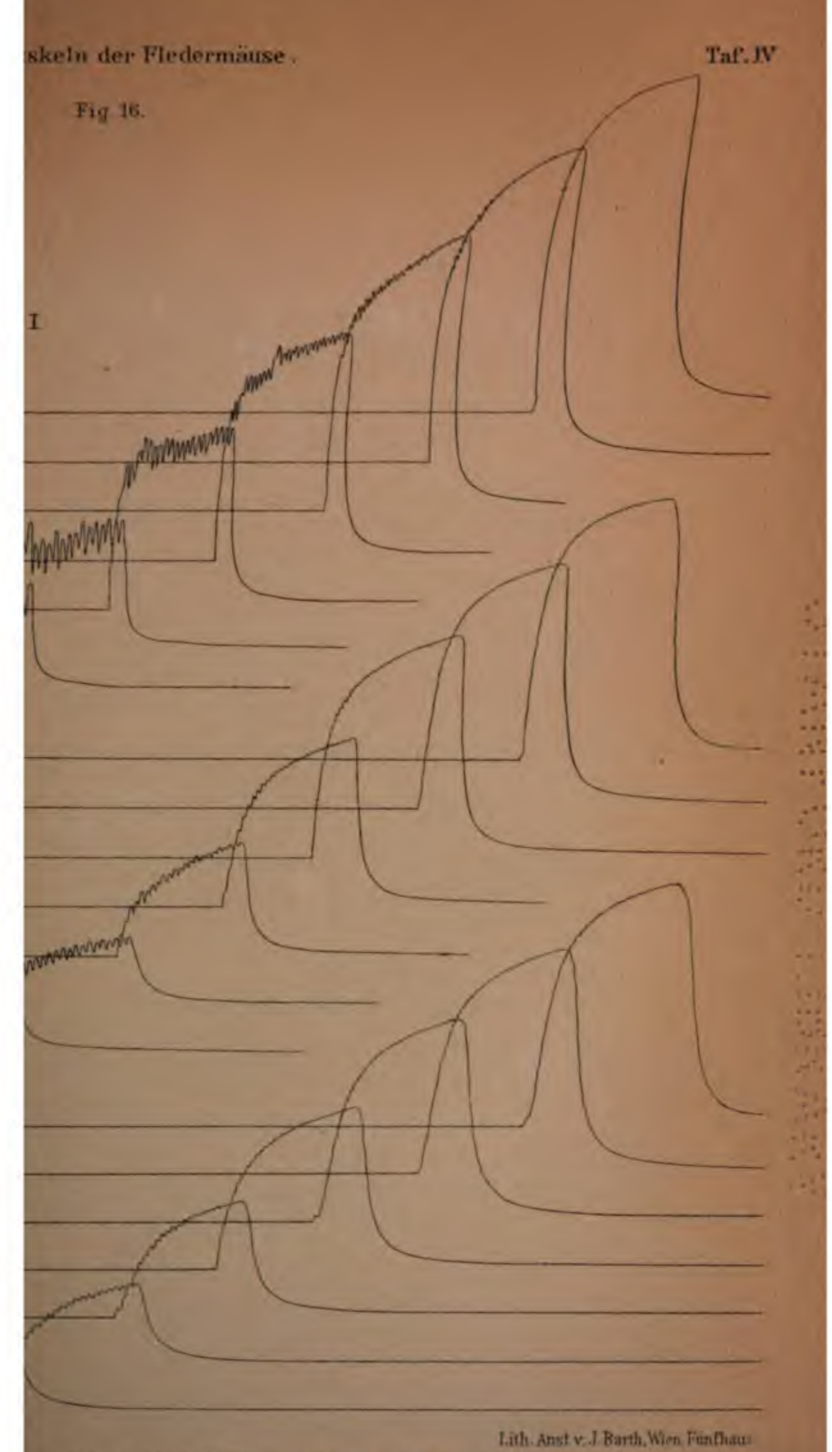
Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

Lith. Anst. v. J. Barth, Wien, Fünfhaus




Fig 16.
I



Erklärung der Tafeln.

Tafel I.

Fig. 1. Querschnitt einer vergoldeten Muskelfaser aus dem *M. serratus antic.* von *Vespertilio murinus.*
" 2. Längenansicht einer vergoldeten Muskelfaser von demselben Orte.
" 3. Querschnitt einer Muskelfaser aus dem *M. pectoralis major* von *Vesperugo pipistrellus.*
" 4. Längenansicht einer Muskelfaser von demselben Orte. Die zwei letzten Figuren in Alkohol gehärteten, mit Hämatoxylin gefärbten Muskelfasern entstammend.
" 5. Querschnitt einer Muskelfaser aus dem *M. infraspinatus* von *Vespertilio murinus.*
" 6. Querschnitt einer Muskelfaser aus dem *M. pectoral. maj.* von *Plecotus auritus.*

Tafel II.

Fig. 7. Querschnitt einer Muskelfaser aus dem *M. serratus antic.* von *Rinolophus ferrum equinum.*
" 8. Querschnitt eines Muskelfaserbündels aus dem *Mus. pector. major* von *Vespertilio murinus.*
" 9. Querschnitt durch einen rothen Kaninchenmuskel.
" 10. Querschnitt durch einen weissen Kaninchenmuskel.
" 11. Querschnitt aus dem *M. gastrocnemius* vom Frosche.

Tafel III.

Zuckungscurven von Fledermausmuskeln (*Vespertilio murinus*).
Fig. 12. *Musc. pector. major.*
" 13. *Musc. biceps brachii.*
" 14. *Musc. triceps brachii.*
" 15. *Musc. adduct. fem.*

Tafel IV.

Fig. 16. Tetani bei verschiedener Reizfrequenz der *Musc. adduct fem.* von *Vespertilio murinus.*

Über die Entwicklung der Fibrillen des Bindegewebes

von

Basilius Lwoff.

Assistent an dem Cabinete der vergleichenden Anatomie der Universität Moskau.

(Mit 2 Tafeln.)

Seit Schwann's berühmten „Mikroskopischen Untersuchungen" wurde die Entwicklung der Fibrillen des Bindegewebes von vielen Histologen untersucht; dessen ungeachtet herrscht bis jetzt über diese Frage keine Übereinstimmung. Wie bekannt, kam Schwann bei der Untersuchung der Entwicklung des fibrillären Bindegewebes im subcutanen Bindegewebe von Schweinsembryonen zu dem Schlusse, dass die Fibrillen aus der Substanz der Bildungszellen sich entwickeln, und zwar so, dass jede Zelle in ein kleines Faserbündel sich verwandelt.[1] Fast gleichzeitig mit der Schwann'schen Lehre wurden noch zwei Ansichten über die Entwicklung der Bindegewebsfibrillen ausgesprochen. Nach der Ansicht von Valentin[2] entwickeln sich die Fibrillen aus Zellsubstanz, aber jede Zelle verwandelt sich, indem sie sich bedeutend verlängert, in eine lange Fibrille, nicht in ein ganzes Fibrillenbündel. Nach der Ansicht von Henle[3] dagegen entstehen die Bindegewebsfibrillen nicht aus den Zellen, sondern aus der Intercellularsubstanz ohne Betheiligung der Zellen. Diese drei Ansichten, welche in den ersten Zeiten der neueren Histologie ausgesprochen wurden, fanden, wie in früherer, so auch in neuerer

---

[1] Schwann, Mikroskopische Untersuchungen über die Übereinstimmung in der Structur und dem Wachsthum der Thiere und Pflanzen. S. 135 bis 140.

[2] Wagner, Handwörterbuch der Physiologie. Band I. Seite 670.

[3] Henle, Allgemeine Anatomie. 1841.

Zeit ihre Vertreter. Ich werde nicht die weitläufige, darauf bezügliche Literatur hier ausführlich angeben, sondern nur so viel davon berühren, als nothwendig ist, um die Meinungsdifferenzen über die Entwicklung der Bindegewebsfibrillen darzulegen.

Die Schwann'sche Ansicht fand in der neueren Zeit den bedeutendsten Anhänger in Franz Boll,[1] der seine Untersuchungen an der Arachnoides, am subcutanen Bindegewebe und an den Sehnen von Hühnerembryonen angestellt hat und zu dem Schlusse gekommen ist, dass die Fibrillen sich aus dem Protoplasma der Embryonalzellen bilden, gewöhnlich zuerst an den zwei entgegengesetzten Polen der sich hierbei etwas in die Länge ziehenden Zellen; jede Embryonalzelle verwandelt sich in ein Büschel von Fibrillen; diese kurzen Fibrillen aber verschmelzen der Länge nach zu längeren, so dass an der Bildung einer einzigen Bindegewebsfibrille mehrere Zellen participiren.[2]

Die Ansicht von Valentin wurde von Kusnetzoff und Obersteiner vertreten. Der erstere untersuchte die Entwickelung der Bindegewebsfibrillen in der Cutis, der letztere in den Sehnen. Nach ihren Angaben entwickeln sich die Bindegewebsfibrillen auch aus den Zellen. Aber sie stimmen Schwann darin nicht bei, dass die Zellenfortsätze sich auffasern und aus einer Zelle ein ganzes Fibrillenbündel sich bilden soll. Nach ihren Beobachtungen verlängern sich die Fortsätze der in zwei entgegengesetzten Richtungen ausgewachsenen Zellen immer mehr und wandeln sich in echte Bindegewebsfibrillen um, so dass aus einer Zelle nur eine einzige Fibrille sich bildet.

Was die Intercellularsubstanz betrifft, welche zwischen den Bildungszellen des Bindegewebes sich befindet, so halten ebenso Boll, wie auch Kusnetzoff dieselbe für eine seröse, mucinhaltige Flüssigkeit, die aus den Gefässen sich ergiesst, und nur nach dem Tode durch die Behandlung mit Alkohol und anderen erhärtenden Flüssigkeiten einen gewissen Grad von Consistenz und Körperlichkeit erreicht. Daher nennt Boll diese Substanz eine Intercellularflüssigkeit, nicht aber eine Intercellularsubstanz im histologischen Sinne.

---

[1] Archiv für mikrosk. Anatomie. Bd. VIII, S. 28.

[2] Loc. cit. S. 60—64.

[3] Beide Arbeiten in den Wiener akad. Sitzungsber. LVI. Bd. 1867.

Ähnlich wie Kusnetzoff und Obersteiner sprach sich auch Krause [1] über die Entwicklung des Bindegewebes aus. Die Bindegewebsfibrillen entstehen aus Zellenausläufern, nicht aus Intercellularsubstanz. Nach seinen Beobachtungen (über die Entwicklung der Sehne) besteht das fibrilläre Bindegewebe aus kerntragenden Zellen, die er Inoblasten nennt. Man kann an jedem Inoblast sein kernhaltiges Mittelstück und seine Ausläufer (Bindegewebsfibrillen) unterscheiden, und Krause glaubt, dass es im fibrillären Bindegewebe gar keine Intercellularsubstanz gibt, mit Ausnahme der die Spalten durchtränkenden Gewebsflüssigkeit.

Eine principiell von den angeführten Anschauungen verschiedene haben die Anhänger Henle's, da sie die Hauptrolle bei der Entwicklung der fibrillären Substanz des Bindegewebes der Intercellularsubstanz zuschreiben. Diese Ansicht hat jetzt den eifrigsten Anhänger in Ranvier. [2]

Rollett [3] kam bei seinen Untersuchungen der Entwicklung des Netzes und der Sehnen zum Schlusse, dass die Fibrillen in der Zwischensubstanz sich entwickeln. Die letztere aber betrachtet er nicht als Intercellularsubstanz, sondern er glaubt, dass diese Zwischensubstanz aus einer Metamorphose der Zellsubstanz selbst entsteht. Später sprach sich Rollett bestimmter zu Gunsten der Ansicht aus, nach welcher die Fibrillen ihren Ursprung der Zellsubstanz verdanken, [4] obgleich er auch bei wiederholten Untersuchungen findet, dass im Netze die Fibrillen in der Zwischensubstanz sich entwickeln, aber auf Grund seiner Untersuchungen über die Entwicklung der Bindegewebsfibrillen in der Nabelschnur und in der Sehne muss er annehmen, dass die Fibrillen in den äusseren umwandelten Theilen der ausgewachsenen Bildungszellen entstehen, und er glaubt, dass die Bedingungen für die Entstehung der Fibrillen im grossen Netze auch in der den umwandelten Aussentheilen der Bildungszellen entstammenden

---

[1] Krause, Die Bedeutung des Bindegewebes. (Separatabdruck aus Göschen's Deutscher Klinik. 1871. Nr. 20.)

[2] Traité technique d'Histologie, besonders S. 405—406 und 419—420.

[3] Stricker's Handbuch der Lehre von den Geweben. 1871.

[4] Über die Entwicklung des fibrillären Bindegewebes. (Untersuchungen aus dem Institute für Physiologie und Histologie in Graz. 1872. S. 257.)

wischensubstanz realisirt sein müssen, ähnlich wie in den brillenbildenden Theilen der Bildungszellen der Nabelschnur nd der Sehne. Schliesslich verweise ich noch auf zwei neuere rbeiten von Ravogli und von Ognew. Obgleich die thatsäch-chen Resultate, zu denen beide Verfasser kommen, ganz entge-ngesetzt sind, so stimmen sie doch in der Meinung miteinander berein, dass die Discussionen über die Entwicklung der Binde-webs fibrillen heutzutage nicht mehr die Bedeutung haben, die e ehemals hatten.

Ravogli [1] (Entwicklung der Cutis) fand, dass Bündel von brillen aus den Zellen entstehen. Daher glaubt er, dass Fibrillen rch Zerspaltung der Zellenleiber im Sinne Schwann's sich den. Für bedeutungslos hält Ravogli die Discussionen über Entstehung der Fibrillen im Hinblicke auf die Untersuchun-n Stricker's und seiner Schüler, aus denen hervorgeht, dass undsubstanzen und Zellenleiber gegenseitig ihre Grenzen ver-ieben. Mit dieser Meinung kann ich keineswegs übereinstimmen. nn es wahr ist, dass die Zellen in krankhaften Fällen an fang zunehmen und die sie umgebende Grundsubstanz in aufnehmen (wie aus den von Ravogli angeführten Unter-hungen hervorgeht), dann gewinnt die Frage von der Ent-ung dieser Grundsubstanz eine desto grössere Wichtigkeit.

Ognew [2] (Entwicklung des Netzes) kam zu anderen ultaten. Er glaubt, dass ein Übergang der Zellausläufer in die bildenden Fibrillen nicht als möglich anzunehmen ist, weil e beständige Beziehung zwischen der Richtung der Fibrillen derjenigen der Zellenausläufer existire, vielmehr die Zellen-äufer die sich bildenden Fibrillen in allen möglichen Rich-en quer durchkreuzen.

Was die Beziehung der Zellen zur Fibrillenbildung betrifft, aubt Ognew, dass die Zellen einen Einfluss auf die Fibril-tstehung haben, was schon daraus folgt, dass dieselben nur o früher Zellen vorhanden waren, entstehen. Aber er glaubt,

---

[1] Untersuchungen über den Bau, die Entwicklung und Vereiterung tis. (Wiener medic. Jahrbücher. 1878.)

[2] Zur Frage von der morphologischen Bedeutung des fibrillären gewebes. (Archiv für Anatomie etc. Anatomische Abtheilung. 1885. —450.)

„dass daran die Zellen weder mit ihrer Masse, noch mit ihrem Körper Antheil nehmen. Mehr eingehend beim jetzigen Stand der Wissenschaft die Frage von deren Ursprung aufzuklären zu suchen, kann auch kaum von Bedeutung sein, noch irgend ein Gewicht für die Wissenschaft haben".[1] Welchen Einfluss die Zellen auf die Fibrillenbildung haben, wenn sie daran weder mit ihrer Masse, noch mit ihrem Körper Antheil nehmen, ist für mich ebenso unbegreiflich, wie, warum beim jetzigen Stand der Wissenschaft die Frage von der Fibrillenbildung keine Bedeutung haben soll.

Aus dieser kurzen Übersicht ist zu entnehmen, dass man die Frage über die Entstehung der Bindegewebsfibrillen keineswegs für entschieden halten kann. Meine Untersuchungen habe ich an Schafsembryonen (2—23 *cm* Länge) angestellt; dabei habe ich vier Localitäten gewählt: 1. Subcutanes Bindegewebe 2. Nabelschnur, 3. grosses Netz, 4. Sehnen. Die vorliegenden Untersuchungen wurden grösstentheils im physiologischen Institute in Graz gemacht, und ich will hier Herrn Prof. A. Rollett für seine liebenswürdige Unterstützung meinen wärmsten Dank aussprechen.

Untersuchungsmethoden.

Wenn ich speciell auf die Untersuchungsmethoden eingehe, so thue ich es darum, weil von vielen Verfassern ausgesprochen wurde, dass die meisten Reagentien nicht geeignet sind, die bei der Entwicklung der Bindegewebsfibrillen vorliegenden histologischen Verhältnisse zu conserviren. So z. B. sagt Boll, dass nur die Osmiumsäure in einprocentiger Lösung die zarten histologischen Verhältnisse in einigermassen erträglicher Weise zu conserviren vermag.[2] Alle anderen Reagentien (dies gilt auch speciell von der Müller'schen Flüssigkeit) wirken nach Boll in höchst ungünstiger Weise, da sie die Embryonalzellen bis zur Unkenntlichkeit verunstalten und von dem Verhältnisse derselben zu den Bindegewebsfibrillen nur Zerrbilder liefern. Ebenso sagt Ognew, dass sowohl die Müller'sche Flüssigkeit, als auch Chromsalz-

---

[1] Loc. cit. S. 448.

[2] Boll, loc. cit. S. 45.

lösungen in höchst ungünstiger Weise wirken; noch schlechter wirken die Kleinenberg'schen und Flemming'schen Gemische.[1]

Ich habe bei meinen Untersuchungen alle diese Reagentien probirt (Müller'sche Flüssigkeit, Chromsäure, Osmiumsäure, Kleinenberg'sche Picrinschwefelsäure und Flemming'sche Chromosmiumessigsäure). Ich habe dabei gefunden, dass der Vorwurf der Müller'schen Flüssigkeit mit Unrecht gemacht wird. Sie leistete mir bessere Dienste, als Osmiumsäure, da sie einerseits die Zellen sehr gut conservirt, andererseits die Zellen und deren Ausläufer besser färben lässt, als Osmiumsäure. Die Flemming'sche Flüssigkeit conservirt die Zellen ebenso wie Osmiumsäure, doch treten die Fibrillen etwas deutlicher hervor, als nach Osmiumsäure. Was die Picrinschwefelsäure betrifft, so kann ich sie nicht empfehlen. Obgleich sie die Verhältnisse der Zellen zu einander und zu den Fibrillen sehr gut conservirt, so ziehen sich doch die Zellkörper selbst zusammen, woher die Zellen auf Picrinschwefelsäurepräparaten immer etwas dünner erscheinen.

Die besten Dienste haben mir die Müller'sche Flüssigkeit und schwache (0·08%) Chromsäurelösung mit nachheriger Goldchloridbehandlung (nach der Methode von Pfitzner)[2] geleistet. Die Zellen und ihre Ausläufer färben sich mit Goldchlorid vortrefflich. Die Objecte wurden in Müller'scher Flüssigkeit in den Brütofen gestellt, wo sie bei 35° C. etwa zwei Wochen verblieben. Dann wurden sie in fliessendem Wasser etwa 24 Stunden ausgewaschen und mit destillirtem Wasser abgespült. Bei der Conservirung des Netzes wurde der ganze Embryo mit der geöffneten Bauchhöhle in die Conservirungsflüssigkeit gelegt, damit die natürliche Spannung des Gewebes sich nicht ändere. Für die Isolirung der Zellen habe ich oftmals schwache (0, 1%) Osmiumsäurelösung benutzt. Endlich muss ich bemerken, dass, obgleich einige Reagentien sich besser wirkend erwiesen, als andere, doch die später zu beschreibenden Verhältnisse der Zellen zu den

---

[1] Ognew, loc. cit. S. 448.

[2] Pfitzner, Über den feineren Bau der bei der Zelltheilung auftretenden fadenförmigen Differenzirungen des Zellkerns. (Morphol. Jahrbuch VII. Bd., S. 292.)

Fibrillen bei Anwendung aller erwähnten Reagentien zu sehen sind, woraus folgt, dass diese Verhältnisse keineswegs als Resultat der Wirkung irgend welcher Flüssigkeit zu betrachten sind, sondern der Natur der Dinge entsprechen.

Das subcutane Bindegewebe.

Das subcutane Bindegewebe ist ein sehr geeignetes Object für das Studium der Entwicklung der Bindegewebsfibrillen. Wenn man die Haut vorsichtig abhebt, so kann man mit der Pincette äusserst dünne Häutchen unter der Haut abziehen, die dünner als seröse Häute sind, und welche man in toto unter dem Mikroskope mit starken Vergrösserungen betrachten kann.

Das subcutane Bindegewebe eines 2 *cm* langen Schafembryos stellt das folgende Bild dar. Meistentheils haben die Zellen eine unregelmässige vieleckige Form und sind mit vielen Fortsätzen versehen, durch welche sie mit einander anastomosiren, so dass das Gewebe ein sehr complexes Netz von Zellen vorstellt. In dieser Beziehung kann ich die Beobachtungen von Ravogli[1] bestätigen, welcher ein ähnliches Netz von Zellen bei der Entwicklung der Cutis beschreibt und abbildet.

Diese Zellen haben einen scharf contourirten, rundlichen oder ovalen Kern mit einem oder mehreren Kernkörperchen. Der Kern färbt sich gut mit Carmin, Hämatoxylin und allen Färbemitteln. Der Zellkörper selbst und seine Fortsätze haben ein feinkörniges Ansehen und sie färben sich schwächer, als der Kern; man kann sogar bemerken, dass der peripherische Theil der Zellen und die Zellenfortsätze sich schwächer färben, als der centrale, den Kern umgebende Theil.

Zwischen den Zellen und Zellenfortsätzen befindet sich eine blasse, feinkörnige Substanz — Intercellularsubstanz der Autoren. Diese feinkörnige Substanz färbt sich mit keinem Färbemittel; dadurch unterscheidet sie sich vom Zellkörper. Da die Zellen nicht in einer, sondern in mehreren Schichten gelagert sind, so ist es sehr schwer, die gegenseitige Lage und Beziehung der Zellen und dieser feinkörnigen Substanz deutlich zu sehen. Aber

[1] Ravogli, loc. cit. S. 56.

am Rande des Präparates, wo die Zellen in einer Schicht gelagert sind, kann man sehen, dass diese feinkörnige Substanz nicht ganz die Zwischenräume zwischen den Zellen erfüllt und keine ununterbrochene Masse vorstellt. Im Gegentheil oftmals lässt sich um die Zelle und deren Fortsätze nur eine dünne, dicht anliegende Schichte dieser Substanz sehen, so dass in der ganzen Masse durchsichtige Zwischenräume sichtbar sind, welche mit dieser feinkörnigen Substanz nicht erfüllt sind. Ob diese Zwischenräume mit irgend welcher durchsichtigen Flüssigkeit erfüllt sind, das kann ich mit Sicherheit nicht sagen. Ich sah sie immer durchsichtig. Es ist möglich, dass sie mit Lymphflüssigkeit erfüllt sind, aber jedenfalls muss man diese Flüssigkeit von der erwähnten feinkörnigen Substanz unterscheiden.

Ich habe schon erwähnt, dass oftmals eine dünne Schicht lieser Substanz der Zelle und deren Fortsätzen anliegt, so dass ım die Zelle eine Zone dieser Substanz sich befindet. Diese Thatsache lässt sich am einfachsten durch die Annahme deuten, lass jene Substanz von der Zelle stammt. Wenn man weiter aufaerksam betrachtet, dass der Zellkörper gegen die Peripherie mmer schwächer sich färbt und etwas blasser wird und dadurch as charakteristische Ansehen des jungen indifferenten Protolasmas etwas verliert; wenn man endlich mit dieser peripherichen Zellsubstanz die sie umgebende blasse, feinkörnige Subanz zusammenstellt, welche wie verbleichtes Protoplasma rscheint, so wird man wieder zu dem Schlusse geführt, dass jene inkörnige Substanz von der Zelle stammt, und nichts anderes, s verändertes, metamorphosirtes Protaplasma ist.

Ausser den unregelmässigen vieleckigen Zellen finden sich eim 2 *cm* langen Embryo noch verlängerte und spindelförmige ellen, an einigen Stellen herrschen sogar die letzteren vor. Die orm und die Grösse dieser in zwei entgegengesetzte Richtunn gezogenen Zellen sind sehr verschieden, so wie auch die estalt und die Grösse der vieleckigen Zellen. Manchmal haben e eine unebene Oberfläche und setzen sich an beiden Enden in nen, zwei oder mehrere Fortsätze fort. Häufig lassen sich rmen beobachten, welche auf einen Übergang von der vielkigen, sternförmigen Zelle in die verlängerte hinweisen: die lle behält noch viele ihrer Fortsätze, aber ist schon deutlich

nach zwei entgegengesetzten Richtungen ausgezogen. Manchmal haben die Zellen eine glatte Oberfläche und erscheinen als regelmässig spindelförmige Zellen mit von beiden Enden abgehenden langen Ausläufern.

Auf den ganzen Häutchen, wo die verlängerten Zellen in Reihen gelagert sind, so wie auch an isolirten Zellengruppen kann man deutlich sehen, dass die Zellen der Länge nach mit einander durch ihre Ausläufer verbunden sind, so dass es unmöglich ist zu unterscheiden, wo der Ausläufer der einen Zelle endet und der der anderen anfängt. Oftmals kommt eine ununterbrochene Reihe solcher spindelförmigen Zellen auch auf Zupfpräparaten vor (Fig. 1), so dass kein Zweifel über den Zusammenhang der Zellen übrig bleibt. Um die verlängerten Zellen sowohl, wie auch um die sternförmigen, lässt sich die feinkörnige Substanz beobachten, was aber noch viel bemerkenswerther erscheint, ist, dass in dieser Substanz an der Oberfläche der Zellen blasse Streifen und am Rande des Präparates manchmal ganz deutliche Fäden oder Fibrillen zu bemerken sind. Diese Fibrillen liegen dem Zellkörper so dicht an, dass sie mit der Oberfläche der Zelle zusammenzufliessen scheinen.

Ausser den zwei angeführten Zellenformen (vieleckigen und verlängerten Zellen) kommen beim 2 *cm* langen Embryo in bedeutender Zahl kleine rundliche Zellen vor, die in ihrem Aussehen mit Lymphzellen übereinstimmen. Auf Zupfpräparaten kann man neben diesen typischen kleinen, rundlichen Zellen (Fig. 2 *c*) die Zellen mit einem oder mehreren Fortsätzen sehen (Fig. 2 *d*). Solche Zellen mit wenigen Fortsätzen erscheinen häufig vergrössert und machen dann den Eindruck, als ob sie sich in verlängerte oder sternförmige Zellen umwandeln würden, und wenn man sie in situ in dem ganzen Häutchen des subcutanen Bindegewebes betrachtet, kann man sehen, dass sie durch ihre Fortsätze mit den erwähnten Bindegewebszellen anastomosiren. Zwischen den typischen rundlichen, kleinen Zellen und den typischen sternförmigen Bindegewebszellen kann man so eine Reihe von Übergängen finden, und es ist wohl nicht ungerechtfertigt anzunehmen, dass die kleinen rundlichen Zellen sich in die Bindegewebszellen umwandeln.

Wie schon erwähnt, kann man schon beim 2 *cm* langen Embryo manchmal den Zellen entlang feine Fibrillen sehen, die dicht den Zellen anliegen. Beim 5 *cm* langen Schafembryo sind diese Fibrillen überall sehr deutlich zu sehen. Die sternförmigen Zellen kommen aber hier nur noch in unbedeutender Anzahl vor. Die meisten Zellen sind verlängert und spindelförmig. Nachdem ich sehr viele Präparate betrachtet hatte, musste ich zu dem Schlusse kommen, dass die sternförmigen Zellen sich nach und nach wirklich in die verlängerten und spindelförmigen Zellen umwandeln. Ich habe von solchen Übergangsformen schon oben gesprochen. Die verlängerten und spindelförmigen Zellen sind in Längsreihen gelagert und der Länge nach miteinander verbunden, aber ihr Zellkörper ist schmäler und ihr Kern ist kleiner als beim 2 *cm* langen Embryo; manchmal nimmt der Kern fast den ganzen kurzen Diameter der Zelle ein, so dass die Umrisse der Zelle und des Kernes ganz enge zusammenfliessen. Mit der Abnahme der Breite der Zelle, nimmt aber die Zahl der den Zellen anliegenden Fibrillen bedeutend zu (Fig. 3). Was die Zellenausläufer betrifft, so haben sie eine verschiedene Länge und ein verschiedenes Aussehen. Einmal sind sie kurz und ziemlich dick (Fig. 3 *b*); ein anderes Mal sind sie lang und fein (Fig 3 *c*); manchmal sind die Ausläufer auch verzweigt (Fig. 3 *a*), und oft ist die Oberfläche der Zellen mit Körnern besetzt. Diese „körnige interfibrilläre Substanz“, wie Boll sie nennt, findet sich oft zwischen den Fibrillen, so wie auch zwischen den Zellen und den Fibrillen. Ich stimme Boll zu, wenn er diese Körner auf Überreste des Protoplasmas der Zellen zurückführt; daraus glaube ich, erklärt sich, dass man sie am häufigsten auf der Oberfläche der Zellen und deren Ausläufer findet, nämlich gerade da, wo die Bildung der neuen Fibrillen vor sich geht. Auch kann ich die Beobachtung von Kusnetzoff bestätigen, dass die Zellenausläufer schliesslich blass und fein werden und manchmal verzweigt erscheinen, aber ich kann ihm nicht zustimmen, wenn er darum sagt, dass diese Ausläufer — sich bildende Fibrillen sind. Im Gegentheil, es scheint mir, dass, wenn man lange Zellenausläufer und die sich bildenden Fibrillen nebeneinader hat, es nicht möglich ist, beide für dasselbe zu halten. Die Zellausläufer haben einen zweifachen Contour und sind dicker als die

Fibrillen, und man kann sehr oft sehen, dass Zellenausläufer, durch welche beobachtete Zellen sich miteinander verbinden, in der Mitte eines ganzen Fibrillenbündels sich befinden (Fig. 3 *e*), deutlich von den Fibrillen durch ihre Dicke, sowie auch durch ihr Aussehen zu unterscheiden.

Durch solche Bilder gewann ich schon beim 5 *cm* langen Embryo die Überzeugung, dass im subcutanen Bindegewebe die Fibrillen auf der Oberfläche der verlängerten Zellen sich bilden, durch Umwandlung der peripherischen Schichten des Zellkörpers in die fibrillenbildende Substanz. Durch die Untersuchung der nachfolgenden Entwicklungsstadien wurde diese Überzeugung nur verstärkt. Bei $8^1/_2-12^1/_2$ *cm* langen Embryonen bieten die Häutchen von subcutanem Bindegewebe schon das typische Bild des fibrillären Bindegewebes. Die Fibrillen laufen, etwas geschlängelt, den Zellen entlang und liegen den Zellen dicht an. Der Zellkörper ist noch schmäler geworden, was offenbar im Zusammenhange mit der Zunahme der Masse der Fibrillen ist. Der Zusammenhang der Zellen untereinander mit Hilfe der Ausläufer lässt sich manchmal auf ganzen Häutchen beobachten (Fig. 4). Besser gelingt dies auf Zupfpräparaten. Manchmal gelingt es, eine Zelle mit langen und feinen Ausläufern zu isoliren (Fig. 4 *a*). Diese Ausläufer sind sehr blass, daher ist es ganz begreiflich, dass sie in der Mitte der sie umhüllenden Fibrillen unsichtbar sind. Es geschieht sehr oft, dass zwischen den Fibrillen nur ovale Kerne zu sehen sind; der Zellkörper selbst ist entweder durchaus unsichtbar, oder nur an dem einen Ende des Kernes zu bemerken (Fig. 4). Viele Beobachter beschreiben nur ovale Kerne zwischen den Fibrillen des sich entwickelnden fibrillären Bindegewebes. Solche Bilder lassen sich dadurch erklären, dass die Zellen auf verschiedenen Stufen der Umwandlung ihres Körpers in die fibrillenbildende Substanz vorgefunden werden. Manchmal findet man in einem und demselben Präparate neben Zellen, deren Körper sich gut färbt, verschmächtigte Zellen, deren Substanz sehr reducirt ist, und deren Ausläufer sich nicht färben und ganz blass erscheinen. Es ist begreiflich, dass man von solchen Zellen nur die Kerne sieht, so lange sie in Mitte der Fibrillen liegen. Man kann bemerken, dass, je weiter die Entwicklung der Fibrillen fortschreitet, desto häufiger Bilder

vorkommen, wo zwischen den Fibrillen nur Kerne zu liegen scheinen, was ganz mit der Annahme übereinstimmt, dass die Zellensubstanz nach und nach sich verändert und das veränderte Zellenprotoplasma in die fibrillenbildende Substanz sich verwandelt. Hält man sich an diese Vorstellung, dann ist es sehr wichtig solche Behandlungsweisen aufzufinden, durch welche der Zellkörper möglichst differenzirt wird. In dieser Beziehung leistete mir Goldchlorid die besten Dienste. Obgleich es auch an Goldpräparaten noch schwer ist, die Zellenausläufer in der Masse der Fibrillen zu sehen, so kann man sie doch dann an Zupfpräparaten, wenn sie, was häufig sich ereignet, aus der Mitte der Fibrillen sich herausgelöst haben, deutlich sehen.

Es wurde schon erwähnt, dass schon beim 2 *cm* langen Embryo die verlängerten Zellen in länglichen Reihen gelagert sind, und mit ihren Ausläufern der Länge nach anastomosiren; in derselben Richtung erscheinen aber auch die Fibrillen, über eine ganze Reihe von Zellen hinlaufend und dicht den Zellen anliegend. Ich habe nicht den Eindruck erhalten, dass, wie Boll annimmt, von den einzelnen Zellen gebildete, kurze Fibrillen später der Länge nach verwachsen. Ich fand vielmehr, dass die Fibrillen sich ununterbrochen auf der Oberfläche einer ganzen Reihe von Zellen bilden, und ebenso ununterbrochen verlaufen, wie die Zellenreihe selbst.

Eine Zellenreihe mit den auf ihrer Oberfläche gebildeten Fibrillen stellt einen Cylinder vor, dessen Oberflächenschicht von Fibrillen gebildet ist, dessen Axentheil die Reihe von mehr oder weniger verschmächtigten Zellen einnimmt. Je weiter die Entwicklung fortschreitet, desto mehr werden die Zellen verschmächtigt und desto mehr vergrössert sich die Oberflächenschicht (Fibrillenhülle) des Cylinders. Solche Cylinder kann man denn auch beobachten, wenn der grösste Theil der Zellsubstanz auf die Bildung der Fibrillen verbraucht ist und in der Mitte der ausgebildeten Fibrillenbündel in bestimmten Zwischenräumen nur Kerne mit kleinen Resten von Zellprotoplasma sichtbar sind. Es wird so verständlich, dass solche Cylinder beim Zerzupfen auf lange Strecken sich isoliren lassen, und überhaupt in der ganzen Masse die Tendenz in längliche Cylinder sich zu spalten, sehr deutlich ist. Beim 23 *cm* langen Embryo kann man sehen, dass

solche Cylinder die Bündel des fertigen Bindegewebes darstellen.

Ich muss hervorheben, dass man, wenn man das ganze Häutchen von subcutanen Bindegewebe betrachtet, bemerken kann, dass die Zellen und die sie umhüllenden Fibrillen in 2—3 Schichten gelagert sind, und dass die Zellen und Fibrillen der oberen Schichte die der unteren Schichte unter verschiedenen Winkeln durchkreuzen. Wahrscheinlich ist das die Ursache, dass viele Autoren angeben, dass die Fibrillen in keiner bestimmten Beziehung zu den Zellen stehen, sondern Fibrillen und Zellen sich unter verschiedenen Winkeln durchkreuzen. Aber bei aufmerksamer Untersuchung kann man nicht nur an Zupfpräparaten, sondern auch bei Betrachtung des ganzen Häutchens sich überzeugen, dass in jeder Schicht die Zellen und Fibrillen in einer und derselben Richtung laufen. Wenn man die Stellschraube handhabt, kann man deutlich sehen, dass die in verschiedenen Richtungen laufenden Fibrillen in verschiedenen Flächen sich befinden und zu verschiedenen Schichten gehören. Am Rande des Präparates oder an solchen Stellen, wo in der oberen Schicht die Fibrillenbündel auseinander gegangen sind, sieht man aber ganz deutlich, wie die Zellen und die sie umhüllenden Fibrillen der unteren Schichte die in der oberen Schichte entstandene Lücke überbrücken. Wenn man diese Schichten von einander isolirt, indem man sie vorsichtig mit dem Scalpel abschabt, so gelingt es oft, eine Schichte zu erhalten, in welcher Zellen und Fibrillen eine und dieselbe Richtung haben und parallel laufen.

Meine Beobachtungen führen mich also zum Schlusse, dass bei der Entwickelung des subcutanen Bindegewebes die Fibrillen auf der Oberfläche der verlängerten Zellen und deren Ausläufer sich bilden. Die Zellenausläufer fasern sich nicht auf, wie Schwann und Boll annehmen, noch viel weniger umwandelt sich je ein Zellausläufer in je eine lange Fibrille, wie dies Kusnetzoff angibt; sondern bei der ersten Entstehung der Fibrillen, ebenso wie bei der weiteren Entwicklung befinden sich Zellen und Zellenausläufer, so lange die letzteren existiren, in der Mitte der sie umhüllenden Fibrillen, welche letztere auf Kosten der peripherischen Schichten des Protoplasmas der Bildungszellen entstanden sind.

Die Nabelschnur.

Nach den Beobachtungen von Rollett lassen sich in der Nabelschnur eines 6 *cm* langen Schafembryos Zellen finden, um welche „nach aussen eine die ganze Zelle kapselartig umhüllende und die Form der langgestreckten Zelle selbst nachahmende Lage sich vorfindet, welche glänzender, als der körnige Innenkörper und von feinen, wellig geschlungenen Fibrillen durchsetzt erscheint. Die letzteren laufen der Zelle entlang. An beiden Enden aber entsteht ein Ansehen, welches sich mit dem Ende des am Rocken befindlichen Flachsbündels vergleichen lässt".[1] Rollett beobachtete die Übergänge von kleinen nur wenig umhüllten Zellen zu stärker ausgewachsenen und in einer reicheren Faserhülle liegenden Zellen. Bei weiter entwickelten Embryonen verändern sich die Beziehungen, welche die Fibrillen zu den Zellen anfänglich zeigten, dadurch, dass lang gezogene, wellige Faserbündel in einem Zuge durch das ganze Präparat hin über eine grosse Anzahl von Zellen zu verfolgen sind. So hat Rollett bei der Entwicklung des fibrillären Bindegewebes der Nabelschnur zwei Stadien beschrieben: 1. die mit Fibrillen umhüllten Zellen und 2. die mit Zellen durchsetzten Bündel. Aber er sagt, dass er nicht im Stande war sicher zu ermitteln, wie der Ubergang aus dem einen Stadium in das andere vor sich geht.

Zu meinen Untersuchungen übergehend, muss ich zuvörderst hervorheben, dass sich bei 2 *cm* langen Embryonen (den jüngsten, die ich hatte) die Fibrillen schon bemerken lassen. Die Sulze der Nabelschnur besteht grösstentheils aus verlängerten in zwei entgegengesetzte Richtungen gezogenen Zellen mit langen Ausläufern. Den Zellen und Zellenausläufern entlang laufen, etwas geschlängelt, die feinen Fibrillen, von denen die Zellen ganz umhüllt sind, wie dies Rollett richtig angibt. Mit ihren langen Ausläufern anastomosiren die Zellen der Länge nach miteinander, und häufig lässt sich eine solche ununterbrochene Reihe von spindelförmigen Zellen auf bedeutende Strecke verfolgen (Fig. 5). Diese Zellen haben einen ovalen Kern, oft auch zwei Kerne. Häufig kommen Formen vor, welche sichtlich auf Zell-

[1] Rollett, Über die Entwicklung des fibrillären Bindegewebes. S. 259.

theilung hinweisen (Fig. 5 *a*). Einmal habe ich eine sehr grosse Zelle mit drei Kernen gesehen (Fig. 5 *b*); ausserdem (s. d. Abbildung) war in dieser Zelle eine Höhle zu bemerken, in welcher wahrscheinlich noch ein Kern sich befand, der herausgefallen war. Ausser diesen verlängerten Zellen, welche die unmittelbare Beziehung zur Fibrillenbildung haben, kommen in der Nabelschnur eines 2 *cm* langen Embryos noch in bedeutender Zahl rundliche, kleine Zellen und in geringerer Zahl unregelmässige vieleckige Zellen mit vielen Fortsätzen vor.

Was die, die verlängerten Zellen umhüllenden Fibrillen betrifft, so laufen sie schon bei 2 *cm* langem Embryo ununterbrochen über die ganze Zellenreihe (Fig. 5). Darum glaube ich, dass sie von Anfang an ununterbrochen auf der Oberfläche einer Reihe der aufeinanderfolgenden Zellen sich bilden, ebenso wie im subcutanen Bindegewebe. Da die Zellen selbst continuirlich zusammenhängen, so ist die Bildung langer Fibrillen auf der Oberfläche der Zellen ganz verständlich; endlich glaube ich, dass die Annahme überflüssig ist, dass kurze Fibrillen, die anfänglich um jede einzelne Zelle sich gebildet haben, später mit einander der Länge nach verwachsen und auf solche Weise lange Fibrillen bilden.

Bei der Isolirung der Zellen in diesem Stadium, sowie auch bei weiter entwickelten Embryonen (5 und $6^1/_2$ *cm* lang) scheint es manchmal, als ob die Zellenausläufer sich auffasern würden. Aber bei aufmerksamer Betrachtung kann man sich immer überzeugen, dass die Zellenausläufer weder zerfasern, noch in die Fibrillen übergehen, sondern immer von Fibrillen wie von einer Faserhülle umgeben sind. Mittelst Handhabung der Stellschraube kann man sich überzeugen, dass die Fibrillen über, unter und zu beiden Seiten der Zelle sich befinden und mit dem Zellencontour zusammenfallen. Bei der Isolirung der Zellen bleibt gewöhnlich eine grössere oder geringere Zahl der Fibrillen an der Zelle haften. Was den Zusammenhang der Zellen untereinander betrifft, so konnte ich noch bei 16 *cm* langen Embryonen sehen, dass die Zellen mit ihren Ausläufern zusammenhängen. Mit einem Worte, es geht die Entwicklung der Fibrillen hier eben so, wie im subcutanen Bindegewebe vor sich. Aber da das Gewebe der Nabelschnur lockerer ist, als das subcutane Bindegewebe, so sind

hier die Beziehungen der Zellen zu den Fibrillen deutlicher, als dort. Auch bei der Nabelschnur bemerkt man leicht, dass die Zellen mit den Fibrillen lange Cylinder vorstellen, deren Oberfläche die Fibrillen, deren Axentheil die Zellen bilden. Beim Zerzupfen lassen sich solche Fibrillenbündel mit den in ihrer Mitte eingeschlossenen Zellen auf lange Strecke isoliren.

Das grosse Netz.

Nach den Angaben von Rollett besteht die erste Anlage des Netzes (beim 4 *cm* langen Schafembryo) aus rundlichen, nur etwas verlängerten, dicht gedrängten Zellen. Bei weiter entwickelten Embryonen verschmälern sich die Zellen und wachsen zu langen Spindeln aus, deren Ausläufer sich spärlich verzweigen und häufig der Länge nach mit einander zusammenhängen. Diese Spindelzellen werden in ihren Fortsätzen verschmächtigt, und während dem entstehen in der hellen Substanz zwischen den Zellen anfangs spärlich und dünn die geschlängelten, glatten unverzweigten Fibrillen.[1]

Nach den Angaben von Ognew sind die spindelförmigen Zellen, aus denen das grosse Netz bei 2—4 *cm* langen Schafembryonen besteht, bei weiter entwickelten Embryonen (6 *cm* Länge) stark verändert. Sie geben nach allen Seiten hin zahlreiche Fortsätze ab und bekommen darum eine unregelmässige Sternform; die Zellenfortsätze hängen nicht untereinander zusammen, sondern endigen immer frei. In der Zwischensubstanz sieht man dann eine undeutliche Streifung und hie und da einzelne leicht wellig verlaufende, feine Fibrillen, die einen und denselben Verlauf haben. Was die Beziehung der sich bildenden Fibrillen zu den Zellen betrifft, so glaubt Ognew sich fest überzeugt zu haben, dass keine beständige Beziehung zwischen der Richtung der Fibrillen und derjenigen der Zellenausläufer existirt; es sollen vielmehr die Zellenausläufer die sich bildenden Fibrillen in allen möglichen Richtungen quer durchkreuzen.[2]

Nach den Angaben von Ranvier sind die Zellen im Mesenterium nur auf der Oberfläche gelagert, so dass keine nähere

[1] Stricker's Handbuch. S. 62—64.

[2] Ognew, loc. cit. p. 443—446.

Beziehung zwischen den Zellen und Fibrillen existirt, und es genügt ein blosses Bestreichen mit dem Pinsel, um alle Zellen zu entfernen.[1]

Zu meinen Untersuchungen übergehend, muss ich zuvörderst hervorheben, dass die letztere Angabe von Ranvier ganz unrichtig ist. Bei der Untersuchung des Netzes, sowie auch des Mesenteriums ist es immer nothwendig, das Endothel, welches beide Oberflächen des Mesenteriums bedeckt, mit dem Pinsel zu entfernen. Man muss sehr sorgfältig und beharrlich mit dem Pinsel arbeiten, um alle Endothelzellen zu entfernen; dabei werden aber die Bindegewebszellen immer erhalten.

Bei 5 *cm* langen Embryonen habe ich sehr deutlich die von Rollett beschriebenen, verlängerten, dicht gedrängten Zellen beobachten können, zwischen welchen geringe Spuren von Intercellularsubstanz sich bemerken lassen. Diese Zellen sind alle in einer und derselben Richtung verlängert und bilden auf eine bedeutende Strecke hin eine ununterbrochene Schichte. Wenn man das Netz in toto unter dem Miskroskope betrachtet, so kann von den Fibrillen noch keine Rede sein. Aber auf Zupfpräparaten ist es mir einigemal gelungen, einzelne spindelförmige Zellen mit langen Ausläufern zu sehen, denen feine Fibrillen so dicht anliegen, dass sie nur stellenweise von den Zellen sich entfernten, grösstentheils aber mit der Zellenoberfläche verschmolzen schienen (Fig. 6). Nach den Angaben Anderer habe ich ein so frühzeitiges Auftreten der Fibrillen im Netze nicht erwartet, und ich will nochmals hervorheben, dass ich nur einigemal solche Bilder beobachtet habe. Dies zeigt dennoch, dass die Fibrillenbildung im Netze sehr früh, schon beim 5 *cm* langen Embryo ihren Anfang nimmt. An solchen isolirten Zellen kann man sich überzeugen, dass die Fibrillen auf der Oberfläche der Zellen sich bilden.

Ausser diesen verlängerten Zellen konnte ich beim 5 *cm* langen Embryo unregelmässige, sternförmige Zellen beobachten, wie sie Ognew beschreibt. Aber ich kann die Angabe des letzteren nicht bestätigen, wenn er sagt, dass bei weiter entwickelten Embryonen überhaupt die verlängerten Zellen in die unregel-

[1] Traité technique d'Histologie, p. 420.

mässigen, sternförmigen übergehen. Die sternförmigen, mit vielen Fortsätzen versehenen Zellen kann man, wie bei jungen, so auch bei weiter entwickelten Embryonen beobachten; aber man kann nicht sagen, dass sie bei weiter entwickelten Embryonen vorherrschen; im Gegentheile bilden nach meinen Beobachtungen vor der Fibrillenbildung, so wie auch zur Zeit, wenn die Fibrillen auftreten, die oben erwähnten verlängerten Zellen die grösste Masse von Zellen. Mittelst Handhabung der Stellschraube kann man sich sogar überzeugen, dass die sternförmigen Zellen nicht immer in der gleichen Ebene mit den verlängerten Zellen sich befinden. Erstere hängen mit ihren Fortsätzen untereinander zusammen und bilden ein Netz auf der Oberfläche der verlängerten Zellen. Die letzteren hängen der Länge nach mit ihren Ausläufern zusammen, so dass eine ununterbrochene Reihe solcher Spindelzellen oft sich auf bedeutende Strecke isoliren lässt.

Bei $6^1/_2$ *cm* langen Embryonen konnte ich auf Zupfpräparaen schon häufige isolirte Zellen beobachten, auf deren Oberfläche nanchmal dünne Streifen, manchmal deutliche Fibrillen sichtbar varen (Fig. 7). Diese Fibrillen liegen den Zellen dicht an und chmiegen sich in ihrem Laufe den Zellen vollständig an. Bei $^1/_2$ *cm* langen Embryonen waren schon an jedem Präparate inige Stellen aufzufinden, wo bald Streifen, bald deutliche Fibrin um die Zellen zu bemerken waren; die Fibrillen laufen dann mer in derselben Richtung hin, wie die Zellen und sind den tzteren angeschmiegt.

Wenn man nach Abhebung des Endothels das Netz unter m Mikroskop in toto betrachtet, so sieht man gewöhnlich zuerst n Netz von sternförmigen Zellen, darunter aber sieht man vergerte Zellen; die letzteren sind, wie es mir immer schien, in –3 Schichten gelagert, und man kann bemerken, dass die llen in verschiedenen Schichten in verschiedener Richtung vergert sind. Besonders deutlich lässt sich das am Rande des äparates sehen, wo unter einer oberen Schichte, in welcher Zellen in einer bestimmten Richtung verlängert sind, das de der unteren Schichte heraustritt, deren Zellen in anderer htung verlängert sind. Das Bild ist sehr ähnlich dem, welches im subcutanen Bindegewebe gesehen habe. Angesichts einer verwickelten und zusammengesetzten Structur des Netzes

kam ich bei meinen Untersuchungen bald zum Schlusse, dass, wenn man die Netzstücke nur in toto untersucht, es unmöglich ist, über die Beziehung der sich bildenden Fibrillen zu den Zellen ins Klare zu kommen. Daher versuchte ich die Schichten zu isoliren, wie ich das bei der Untersuchung des subcutanen Bindegewebes that, und ich muss bemerken, dass es mir gelang, solche Schichten des Netzes, wo die Zellen und die Fibrillen in einer und derselben Richtung gelagert sind, auf bedeutende Strecke (einige Millimeter, sogar bis 1 *cm*) zu isoliren. In anderen Fällen gelang es, eine solche Schichte auf eine kurze Strecke zu isoliren, und dann konnte man sehen, dass sie mit einer anderen Schichte bedeckt war, in welcher die Zellen und Fibrillen in anderer Richtung verliefen. Ich wiederhole mit Nachdruck, dass man nur an solchen Präparaten über diese Frage ins Klare kommen kann.

Ognew gibt an, dass die Fibrillen die Fortsätze der sternförmigen Zellen in allen möglichen Richtungen durchkreuzen. Das ist richtig; aber dabei hat er eine Masse von verlängerten Zellen übersehen, die dieselbe Richtung wie die Fibrillen haben. Um die sternförmigen Zellen habe ich nie Fibrillen gesehen. Andererseits konnte ich den Übergang der sternförmigen Zellen in die verlängerten beobachten, wie ich das im subcutanen Bindegewebe gesehen hatte. Indem sie sich in zwei entgegengesetzten Richtungen verlängern, behalten sie die Verbindung mit einander mit Hilfe ihrer Ausläufer nur in dieser Richtung bei, und dann kann man um die Zellen auch bald die Fibrillen bemerken.

Wie schon erwähnt, lassen sich beim $8^1/_2$ *cm* langen Embryo um die verlängerten, spindelförmigen Zellen Fibrillen bemerken, die dicht den Zellen anliegen. Ich habe niemals gesehen, dass die Zellenausläufer in die Fibrillen gerade übergehen; immer befinden sich die Fibrillen auf der Oberfläche der Zellenausläufer. Bei Betrachtung grösserer Netzstücke kann man auch in der zwischen den Zellen befindlichen Intercellularsubstanz undeutliche Streifung bemerken. Ob diese Streifen Artefacte sind, oder von sich bildenden Fibrillen der unteren Schichte herrühren, kann ich bestimmt nicht sagen. Das letztere scheint mir wahrscheinlicher, da diese Streifung einige Regelmässigkeit hat (Fig. 8). An beiden Enden gehen die Zellen oft in lange Ausläufer über, mit denen sie unter einander zusammenhängen (Fig. 8); in solchen Fällen kann

man sehen, dass auch die Fibrillen den Zellenausläufern entlang ununterbrochen von einer Zelle zu der anderen hinlaufen. Manchmal ist an dem einen oder dem anderen Ende der Zellenausläufer unsichtbar, und die spindelförmige Gestalt der Zelle wird an dieser Stelle nur durch die anliegenden Fibrillen markirt. Die Fibrillen liegen den Zellen von allen Seiten an und umhüllen sie.

Bei 10 und 11 *cm* langen Embryonen sind die Fibrillen im Netze schon überall zu sehen, darum kann man hier noch deutlicher deren Beziehung zu den Zellen beobachten. Auf lange Strecke laufen die Zellen und die sie umhüllenden Fibrillen in derselben Richtung. Indem man ein solches Bild vor den Augen hat, könnte man glauben, dass es ein Präparat von der Sehne sei, so auffallend regelmässig ist die Beziehung der Fibrillen zu den Zellen. Dasselbe Bild ist auch bei weiter entwickelten ($12^1/_2$, $13^1/_2$, $14^1/_2$, 16 und 23 *cm* langen) Embryonen zu sehen. Dabei ässt sich bemerken, dass mit der weiteren Entwicklung der 'ibrillen die Zellenkörper und Zellenausläufer sich beträchtlich verchmächtigen, was meiner Ansicht nach so zu deuten ist, dass die ellkörper für die Bildung der neuen Fibrillen verbraucht werden, ie immer auf der Zellenoberfläche sich bilden. Die Betrachtung er nachfolgenden Stadien der Fibrillenentwicklung macht immer iesen Eindruck. Manchmal lassen sich aber bei weiter entickelten Embryonen Zellen bemerken, deren Körper nicht verchmächtigt sind und die lange Ausläufer haben; solche Zellen nd bei 23 *cm* langen Embryonen selten; dies zeigt, dass icht alle Zellkörper gleichzeitig sich verschmächtigen, und dass i weiter entwickelten Embryonen neue Zellen an der Fibrillenldung Antheil nehmen; aber die grösste Masse von Zellen bei lchen Embryonen bilden die bedeutend verschmächtigten llen. Nach meinen Beobachtungen geht also die Entwicklung r Fibrillen im Netze ebenso vor sich, wie in den beiden früher trachteten Objecten im subcutanen Bindegewebe und in der belschnur. Es ist aber im Netze etwas schwieriger über die genseitigen Beziehungen der Zellen und Fibrillen ins Klare zu mmen.

Die Fibrillen bilden sich zuerst und entwickeln sich dann iter auf der Oberfläche der verlängerten Zellen; die Zellen sind länglichen Reihen gelagert, auf deren Oberfläche die Fibrillen

ununterbrochen von einer Zelle zu der anderen laufen. Bei der weiteren Entwicklung lassen sich Fibrillenbündel sehen, in deren Mitte die verschmächtigten Zellenreste eingeschlossen sind. Aus einer langen Zellenreihe bildet sich am Ende ein langes Fibrillenbündel. Da aber die Zellen mit den sie umhüllenden Fibrillen in verschiedenen Schichten verschiedene Richtung haben, und da die auf der Oberfläche befindlichen, sternförmigen Zellen in der Folge Reihen von verlängerten Zellen bilden, die auch verschiedene Richtung haben, so erklärt sich dadurch, dass im ausgebildeten Netze die Fibrillenbündel in verschiedenen Richtungen verlaufen, woher das Netz eine so complicirte Structur hat.

Die Sehnen.

Die meisten Beobachter, welche die Entwicklung der Sehne untersuchten, stimmen darin überein, dass bei der Entwicklung der Sehne die Zellen dicht aneinander anliegen, und dass zwischen den Zellen keine die Zellen auseinanderhaltende, structurlose Substanz (Intercellularsubstanz) zu sehen ist, sondern dass, wenn die Zellen auseinanderrücken dies dadurch geschieht, dass zwischen denselben Fibrillen auftreten. Es ist wohl zu bemerken, dass Henle gerade durch dieses Auftreten der Fibrillen in den Sehnen zu dem Schlusse kam, dass die Fibrillen durch die faserige Differenzirung einer zwischen den Zellen auftretenden Zwischensubstanz entstehen, während gerade an den Sehnen die zu beobachtenden Thatsachen leicht eine ganz andere Deutung zulassen.

In der Sehne eines 5 *cm* langen Embryo konnte ich dicht einander anliegende, spindelförmige Zellen mit ovalen Kernen unterscheiden. Aber ausser den rhombischen oder spindelförmigen Figuren der Zellen und der Zellkerne lässt sich in der Masse eine längliche Streifung bemerken. Wenn man, das Präparat etwas zerzupft, so kann man sehen, woher diese Streifung rührt. Die Zellen sind in länglichen Reihen gelagert und mit feinen, parallel laufenden Fibrillen umhüllt, die der Masse ein streifiges Ansehen geben (Fig. 9). Manchmal sind die Zellen von Fibrillen so umhüllt, dass die Zellgrenzen unsichtbar sind; in solchen Fällen sind nur ovale Kerne zu sehen, ein Bild, das auch Boll beschreibt und

abbildet. Aber sehr oft sind um die Kerne spindelförmige, körnige Zellkörper zu sehen, die an beiden Enden in lange Ausläufer ausgezogen sind. Diese Ausläufer sind sehr fein, und daraus glaube ich, erklärt sich, dass der Zusammenhang der Zellen untereinander (der Länge nach) nicht so deutlich zu bemerken ist, wie in den früher betrachteten Geweben. Dass auch in den Sehnen die Zellen mit ihren Ausläufern untereinander der Länge nach zusammenhängen, geht aber aus der Untersuchung dünner Längsschnitte der weiter entwickelten Stadien hervor, wo lange ununterbrochene Zellenreihen ganz deutlich sich sehen lassen; dabei ist jede Zellenreihe von einem Fibrillenbündel umhüllt.

Beim Zerzupfen kann man auch isolirte Zellen in grösserer oder geringerer Unversehrtheit (Fig. 9 *a*) und nackte Kerne treffen. Oft fällt beim Zerzupfen die Zelle aus der Mitte der Fibrillen so heraus, dass zwischen den auseinandergegangenen Fibrillen ein freier Raum übrig bleibt, der früher von der Zelle eingenommen wurde; manchmal bleibt darin ein Rest vom körnigen Zellkörper zurück. Alles dies zeigt deutlich, dass die Zellen von den Fibrilen von allen Seiten umhüllt sind. Darum kann ich mit Boll nicht übereinstimmen, wenn er sagt, dass in der Sehne die Zellen nicht n der Mitte des Fibrillenbündels, sondern auf deren Oberfläche ich befinden.

An Zupfpräparaten findet man manchmal Bilder, welche eine elle in Mitte eines kurzen Fibrillenbündels zeigen. Solche ilder kommen aber nur durch die mechanische Trennung des ewebes zu Stande, denn grösstentheils laufen die Fibrillen unterbrochen der ganzen Zellenreihe entlang, wie das deutch in dem Falle zu sehen ist, wenn eine Fibrille von dem ündel, welchem sie angehört, sich isolirt, und über mehrere der änge nach aufeinanderfolgende Zellen zu verfolgen ist. Ich muss ch erwähnen, dass das Gewebe der Sehne beim Zerzupfen hr leicht in längliche Cylinder zerfällt, deren jeder ein Fibrillenndel mit darin eingeschlossenen in die Länge gestreckten llen vorstellt. Solche Bilder kann man auch auf Längsschnitten hr deutlich sehen. Je mehr die Fibrillen sich entwickeln, desto hr werden die Zellkörper verschmächtigt; und es hat den schein, als ob die Fibrillen in jedem Bündel sich dichter und iger an einander legen würden. Beim 16 *cm* langen Embryo

kann man schon solche dichte isolirte Bündel sehen, die nur eine feine auf ihre Zusammensetzung aus fest aneinanderliegenden Fibrillen hinweisende Längsstreifung zeigen. Nur an den Enden solcher Bündel sieht man die Fibrillen manchmal isolirt von einander. An solchen Bündeln 16 *cm* langer Embryonen ist es schon schwer die dünnen, spindelförmigen Bindegewebskörperchen zu sehen, und sind grösstentheils nur die ovalen Kerne derselben gut zu sehen. Erst bei ausdauerndem Zerzupfen gelingt es, die dünnen spindelförmigen Zellen zu isoliren, und ich glaube, dass die Bindegewebskörperchen der erwachsenen Sehne auch nichts Anderes sind, als die Reste der Bildungszellen, die in den Bündeln geblieben sind. Was die Angabe Boll's betrifft, dass bei der Entwicklung der Sehne die Zellen immer auf der Oberfläche der Fibrillenbündel sich befinden und am Ende die flachen, unregelmässigen rechteckigen Zellen bilden, die man in den erwachsenen Sehnen vorfindet, so gelang es auch mir Zellen, welche der Oberfläche der Fibrillenbündel aufliegen, hie und da zu sehen, welche wahrscheinlich sich in der Folge in jene bekannten, eigenthümlichen Blättchen, welche Boll im Auge hat, umwandeln. Ich kann aber über die Bedeutung dieser Zellen nichts weiter angeben. Jedenfalls muss man sie von den Fibrillen bildenden Zellen unterscheiden, die immer im Innern der Bündel bleiben, wie das bei ganz grossen (schon 23 *cm* langen) Embryonen noch ganz deutlich zu sehen ist.

Schlussbemerkungen.

Zum Schlusse möchte ich die Resultate meiner Untersuchungen mit denen anderer Beobachter zusammenstellen. Die Vertreter der Ansicht, dass Fibrillen in der Zwischensubstanz sich bilden, stützen sich **erstens** darauf, dass die Fibrillen auf einmal auf bedeutender Strecke auftreten, während die Zellen sehr klein sind. Aber wir haben gesehen, dass die Zellen in länglichen, ununterbrochenen Reihen gelagert sind; dadurch erklärt sich, dass lange Fibrillen der ganzen Zellenreihe entlang sich bilden. **Zweitens** weisen die Vertreter dieser Ansicht darauf hin, dass keine beständige Beziehung zwischen der Richtung der Zellen und jener der Fibrillen existire, sondern dass die Fibrillen die Zellen

unter allen möglichen Winkeln durchkreuzen. Diese letztere Angabe ist nach meinen Untersuchungen ganz unrichtig. Dort, wo die Zellen in verschiedenen Schichten verschiedene Richtung haben (wie im subcutanen Bindegewebe und im Netze), kann man sich immer überzeugen, dass die Fibrillen in jeder Schichte dieselbe Richtung wie die Zellen haben. Ich kann ferner den Angaben von Kusnetzoff und Obersteiner nicht zustimmen, dass die Zellenausläufer sich in je eine Fibrille umwandeln. Die Zellenausläufer, welche die genannten Autoren abbilden, sind doppeltcontourirt, und man kann sie an deren eigenen Abbildungen nicht mit den echten Fibrillen, die sie daneben abbilden, identificiren. In Fig. 7 *g* und Fig. 11 von Kusnetzoff und in Fig. 2 von Obersteiner liegen die Zellen in der Mitte von Fibrillenbündeln, und kann man sich nicht vorstellen, dass die grosse Anzahl der um eine Zelle liegenden Fibrillen durch die Umwandlung von Ausläufern nebenliegender Zellen entstanden sein soll.

Mit Schwann und Boll bin ich darin einverstanden, dass aus jeder Zelle eine Portion des Fibrillenbündels sich bildet, aber ich weiche von ihnen in der Schilderung des Processes der Umwandlung des Zellprotoplasmas in die Fibrillen ab. Sicher wird schliesslich fast der ganze Zellkörper auf die Bildung von Fibrillen verbraucht, so dass nur Reste der Zellkörper um verhältnissmächtigte Kerne übrig bleiben; aber man kann nicht sagen, dass die Zellenausläufer aufgefasert werden. Im Gegentheile, die Fibrillen bilden sich immer auf der Oberfläche der Zellen und Zellenausläufer, und die letzteren liegen, so lange sie existiren, immer in der Mitte des Fibrillenbündels. In der Erkenntniss der letzteren Thatsache liegt auch die Ursache der scharfen Meinungsverschiedenheit der Vertreter der Ansicht von Henle und der Vertreter der Ansicht von Schwann. Die Ersteren leugnen, dass die Zellausläufer zu Fibrillen auswachsen, oder sich in Fibrillen zerfasern, und meinen darum, dass die Fibrillen in der Zwischensubstanz unabhängig von Zellen sich bilden.

Nach meinen Untersuchungen geht die Bildung der Fibrillen (in allen von mir untersuchten Objecten) so vor sich, wie dies Rollett für die Nabelschnur beschrieben hat und wie das nach den Angaben von Boll, Max Schulze allgemein voraussetzte,[1]

[1] Boll, loc. cit. S. 36.

nämlich auf der Oberfläche der Bildungszellen. Es ist mir aber gelungen, deutlich zu sehen, dass die Bildungszellen in länglichen Reihen gelagert sind und mit ihren Ausläufern unter einander zusammenhängen. Die Fibrillen bilden sich einer ganzen Zellenreihe entlang auf der Oberfläche der Zellen und Zellenausläufer; dabei sind die Zellen und deren Ausläufer immer von Fibrillen kapselartig umhüllt, wie Rollett in der Nabelschnur gesehen hat. Ob sie mehr oder weniger umhüllt sind, hängt vom Entwicklungsstadium ab. In den frühen Stadien lassen sich verlängerte, gut entwickelte Zellkörper sehen, die nur wenig von Fibrillen umhüllt sind. Bei der weiteren Entwicklung finden sich die verschmächtigten Zellkörper in einer reicheren Fibrillenhülle. Offenbar werden die Zellkörper auf die Bildung der Fibrillen verbraucht, das ist die beste Erklärung für die Verkleinerung der Zellkörper, mit welcher die Vergrösserung der Masse der Fibrillen Hand in Hand geht.

So geht die Bildung der Bindegewebsfibrillen auf der Oberfläche der Bildungszellen aus dem Zellprotoplasma ähnlich vor sich, wie die Bildung der Muskelfibrillen in den embryonalen Muskelzellen. Die Bildung der Bindegewebsfibrillen beginnt auf der Oberfläche der Zelle und schreitet nach und nach auf die nach innen folgenden Schichten der Zellkörper fort. Aus jeder Zellenreihe entsteht ein Fibrillenbündel, wobei einer jeden Zelle eine gewisse Portion dieses Bündels entspricht, und die Reste der Bildungszellen bleiben in der Mitte des Bündels.

Eine andere Analogie würde die Entwicklung der Bindegewebsfibrillen in der Bildung der Hornsubstanzfibrillen in der Rindensubstanz der Haare und Federn finden.

Es wurde von Waldeyer[1] und dann von mir[2] gezeigt, dass die Zellen der Rindensubstanz der Haare und der Federn aus äusserst dünnen Fibrillen bestehen — Hornsubstanzfibrillen, wie Waldeyer sie genannt hat. Ich habe die Bildung dieser Fibrillen in den jungen Zellen der Rindensubstanz der Feder ver-

---

[1] Untersuchungen über die Histogenese der Horngebilde. (Beiträge zur Anatomie etc. als Festgabe, Jacob Henle. 1882.)

[2] Beiträge zur Histologie des Haares, der Borste, des Stachels und der Feder. (Bulletin de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou. 1884.)

folgt und schon damals auf die Analogie mit der Bildung der Bindegewebsfibrillen hingewiesen. Diese Analogie betrifft nicht nur die Hauptsache — die Bildung der Fibrillen aus dem Zellprotoplasma, sondern auch einige wichtige Einzelheiten dieses Processes. Auch bei den Federn verlängern sich die Zellen und werden in Längsreihen gelagert, in welchen sie untereinander zusammenhängen. Dann bilden sich die Fibrillen. Der Umstand, dass die Fibrillen immer auf der Oberfläche der in zwei entgegengesetzten Richtungen auswachsenden Zellen sich bilden, scheint mir besonders bemerkenswerth. Denn man muss dabei an die Ansicht v. Ebner's[1] denken, dass die Bildung der Fibrillen, wie überhaupt die faserige Structur auf mechanische Momente (auf Spannungen) zurückzuführen ist. Solche Spannungen können aber nach v. Ebner hervorgerufen sein durch Druck und Zug wachsender Elementartheile im Ganzen oder durch Druck- und Zugwirkungen grösserer, von einem gemeinsamen Wachsthume beherrschter Gewebemassen gegen andere Gewebemassen, welche andere Wachsthumsrichtungen zeigen. Da ich mich überzeugt habe, dass sich die Fibrillen immer um verlängerte Zellen bilden, so muss ich vermuthen, dass dieselben mechanischen Momente, welche die Verlängerung der Zellen in zwei entgegengesetzten Richtungen hervorrufen, auch die Differenzirung der Oberflächenschichte der Zellen erzeugen, welche zur Fibrillenbildung führt.

---

[1] Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organisirter Substanzen.

Erklärung der Abbildungen.

(Sämmtliche Figuren sind bei Hartnack System 9, Ocular 2 abgebildet.)

Fig. 1. Eine Reihe von spindelförmigen Zellen aus dem subcutanen Bindegewebe eines 2 *cm* langen Schafembryos. (Chromosmiumessigsäure, Carmin.)

„ 2. Isolirte Zellen aus dem subcutanen Bindegewebe eines 2 *cm* langen Embryos. (Chromosmiumessigsäure, Carmin):
a) sternförmige Zelle,
b) sichelförmige Zelle,
c) kleine, runde Zellen,
d) Übergangsformen (4 Zellen) zwischen kleinen, runden Zellen und sternförmigen Zellen.

„ 3. Isolirte Zellen aus dem subcutanen Bindegewebe eines 5 *cm* langen Embryos. (Chromsäure, Goldchlorid.)

„ 4. Subcutanes Bindegewebe eines 8½ *cm* langen Embryos. (Müller'sche Flüssigkeit, Goldchlorid.)

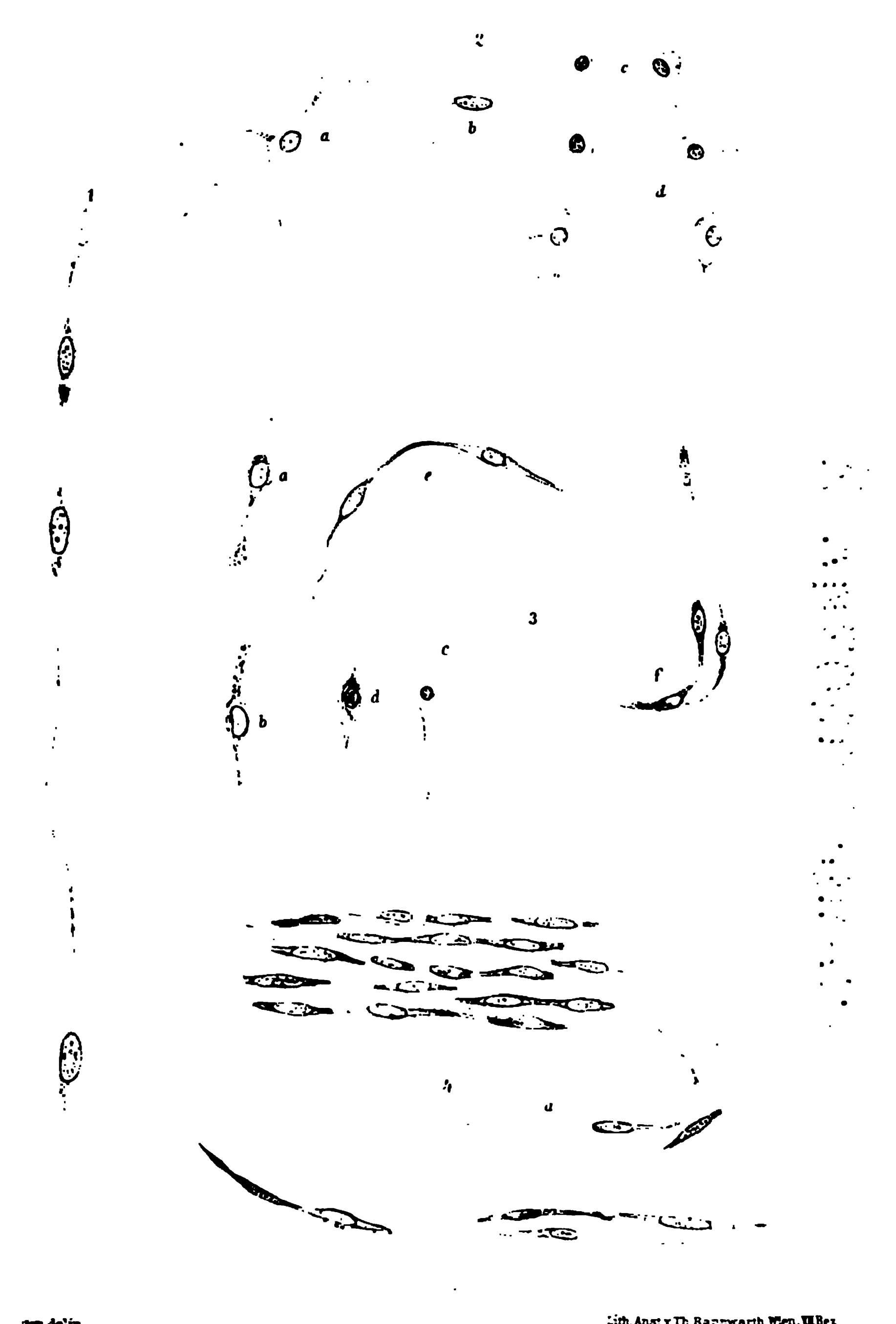
„ 5. Nabelschnur eines 2 *cm* langen Embryos. (Müller'sche Flüssigkeit, Hämatoxylin Renaut.)

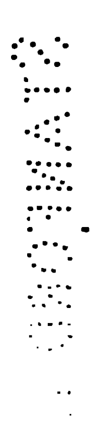
„ 6. Eine isolirte Zelle aus dem Netze eines 5 *cm* langen Embryos. (Chromsäure, Goldchlorid.)

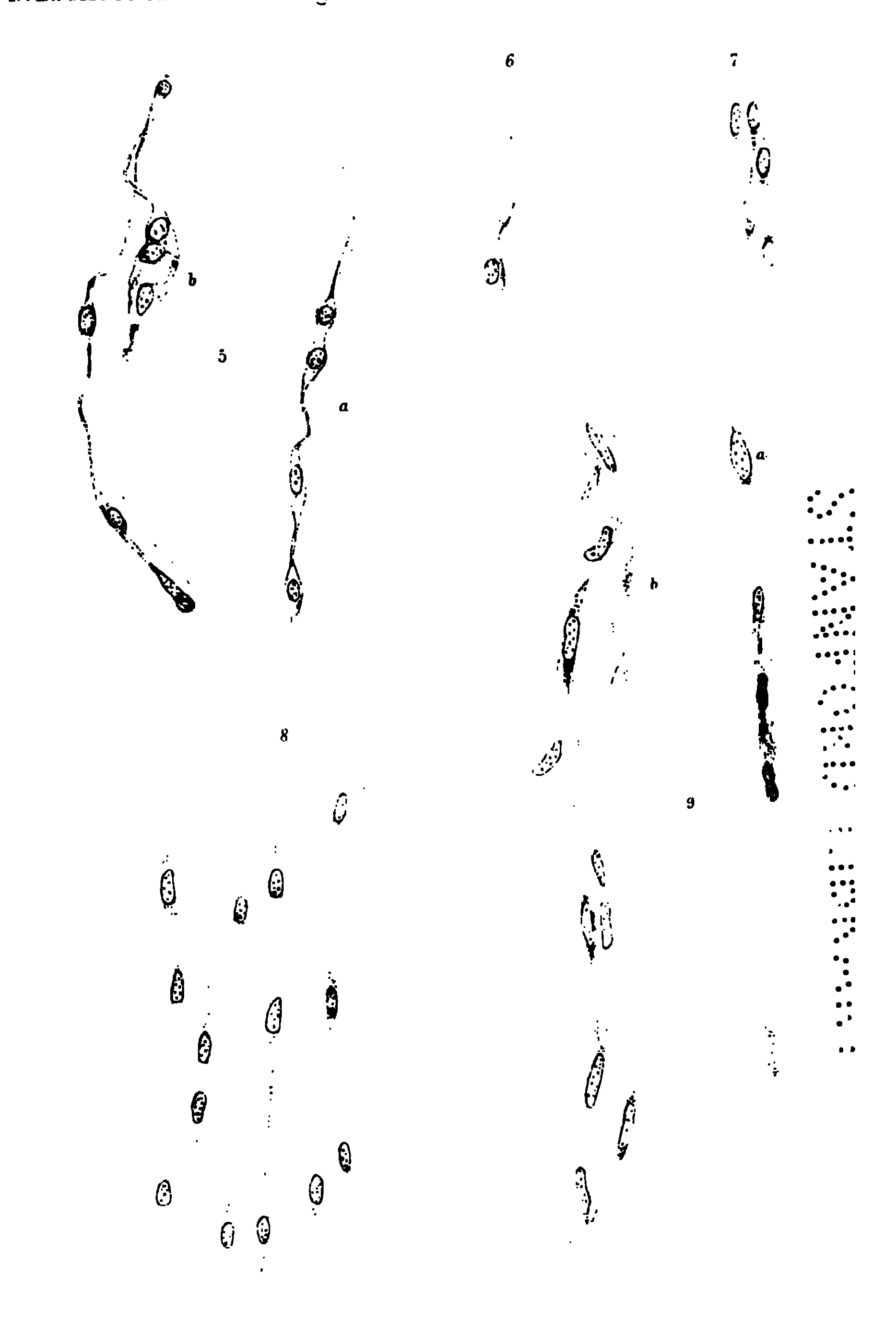
„ 7. Aus dem Netze eines 6½ *cm* langen Embryos. (Picrinschwefelsäure, Hämatoxylin Renaut.)

„ 8. Aus dem Netze eines 8½ *cm* langen Embryos. (Picrinschwefelsäure, Hämatoxylin Renaut.)

„ 9. Aus der Sehne eines 5 *cm* langen Embryos. (Chromsäure, Carmin.)


1
2
a
b
c
d
a
e
3
c
d
b
f
4
a




6
7
5
a
b
8
9



Zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte

von

Prof. Dr. R. v. Jaksch in Graz.

Sjöqvist[1] hat jüngst, einer Idee von Mörner folgend, eine Methode angegeben, mittels der es rasch gelingt, die im Magensafte sich findende, freie Salzsäure quantitativ zu bestimmen. Die Methode besteht im Wesentlichen darin, dass durch Überführung der vorhandenen, freien Säuren in ihre Barytsalze, durch Verbrennung der organischen Barytsalze zu kohlensaurem Baryt und durch Extraction mit Wasser Chlorbarium in Lösung geht, das durch Titriren mit doppelt chromsaurem Kalium quantitativ bestimmt wird. So werthvoll diese Methode ist, so schien sie mir doch einiger Verbesserungen fähig, und insbesondere war es für meine an einem anderen Orte ausführlich zu beschreibenden Untersuchungen nothwendig, eine Methode zu besitzen, mittels der es genauer als durch die Titrirmethode gelingt, kleine Mengen freier Salzsäure im Magensafte mit Sicherheit zu bestimmen. Die Methode, der ich mich bediente, ist im Wesentlichen die, welche Sjöqvist angegeben hat, mit dem Unterschiede, dass die vorhandene freie Salzsäure als schwefelsaurer Baryt gewogen wird.

Die Ausführung der Bestimmungen erfolgte in nachstehender Weise: 10 *cm*³ der Versuchsflüssigkeit, respective des Magensaftes wurden mit einem Tropfen neutraler Lakmustinctur versetzt, und absolut chlorfreier, kohlensaurer Baryt hinzugefügt, bis das Gemenge nicht mehr roth gefärbt erschien. Dann bringt man das-

[1] Sjöqvist, Zeitschr. für physiolog. Chemie 13, 1, 1889.

selbe in einer Platin- oder Nickelschale auf ein Wasserbad und dampft unter dem Herde bei sorgfältigem Abschlusse aller Salzsäuredämpfe zur Staubtrockene ein.

Nach dem Eindampfen wird die Schale allmählig erhitzt, bis die organische Substanz verbrannt ist, und nach dem Abkühlen wiederholt mit heissem Wasser extrahirt und filtrirt. Die Menge des klaren Filtrates soll 80 bis 100 cm^3 nicht überschreiten. In dem Filtrate wird das darin enthaltene Chlorbarium als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

Bei exacter Durchführung gibt dieses Vorgehen brauchbare Resultate, wie die folgenden Beleganalysen ergeben. Zu diesem Zwecke stellte ich mir Gemenge her, welche neben wechselnden Mengen von kochsalzhältigem Pepton (0·01 — 0·0003 *g*) und wechselnden Mengen von freier Milchsäure, Essigsäure und Buttersäure (0·05—0·0025 *g* jeder der obengenannten Säuren) wechselnde Mengen freier Salzsäure enthielten. Die Substanzen waren in 1·6—23 cm^3 Wasser enthalten. Zehn Versuche ergaben folgende Zahlen:

	Salzsäure	gefunden	Differenz
I.	0·0871 *g*	0·0853 *g*	—0·0018 *g*
II.	0·0522	0·0526	+0·0004
III.	0·0174	0·0156	—0·0018
IV.	0·0104	0·0096	—0·0008
V.	0·0035	0·0031	—0·0004
VI.	0·0017	0·00095	—0·00075
VII.	0·0017	0·0011	—0·0006
VIII.	0·0009	0·0003	—0·0006
IX.	0.0009	0·0001	—0·0008
X.	0·0009	0·0004	—0·0005

Es lassen sich also noch mehrere Milligramm Salzsäure mit ziemlicher Sicherheit bestimmen, unter diesem Werthe wird die Bestimmung ungenau und treten im Verhältnisse zu der Menge der vorhandenen Salzsäure grosse Differenzen auf. In keinem Versuche überschritt die Differenz zwischen der vorhandenen und gefundenen Menge Salzsäure 0·0018 *g*.

Damit aber die oben angeführten, genauen Resultate erhalten werden, ist es unerlässlich, dass

1. Alle Operationen in einem von Salzsäuredämpfen möglichst freien Raume ausgeführt werden.

2. Das Eindampfen und Verbrennen nicht — wie ich es selbst anfangs that — in der Muffel ausgeführt wird, indem die geringen Mengen von Salzsäuregas, welche in der Laboratoriumsluft enthalten sind und die mit der Flamme über die Schale längere Zeit streichen, das Resultat ungenau machen, d. h. die Totalmenge der Salzsäure erhöhen.

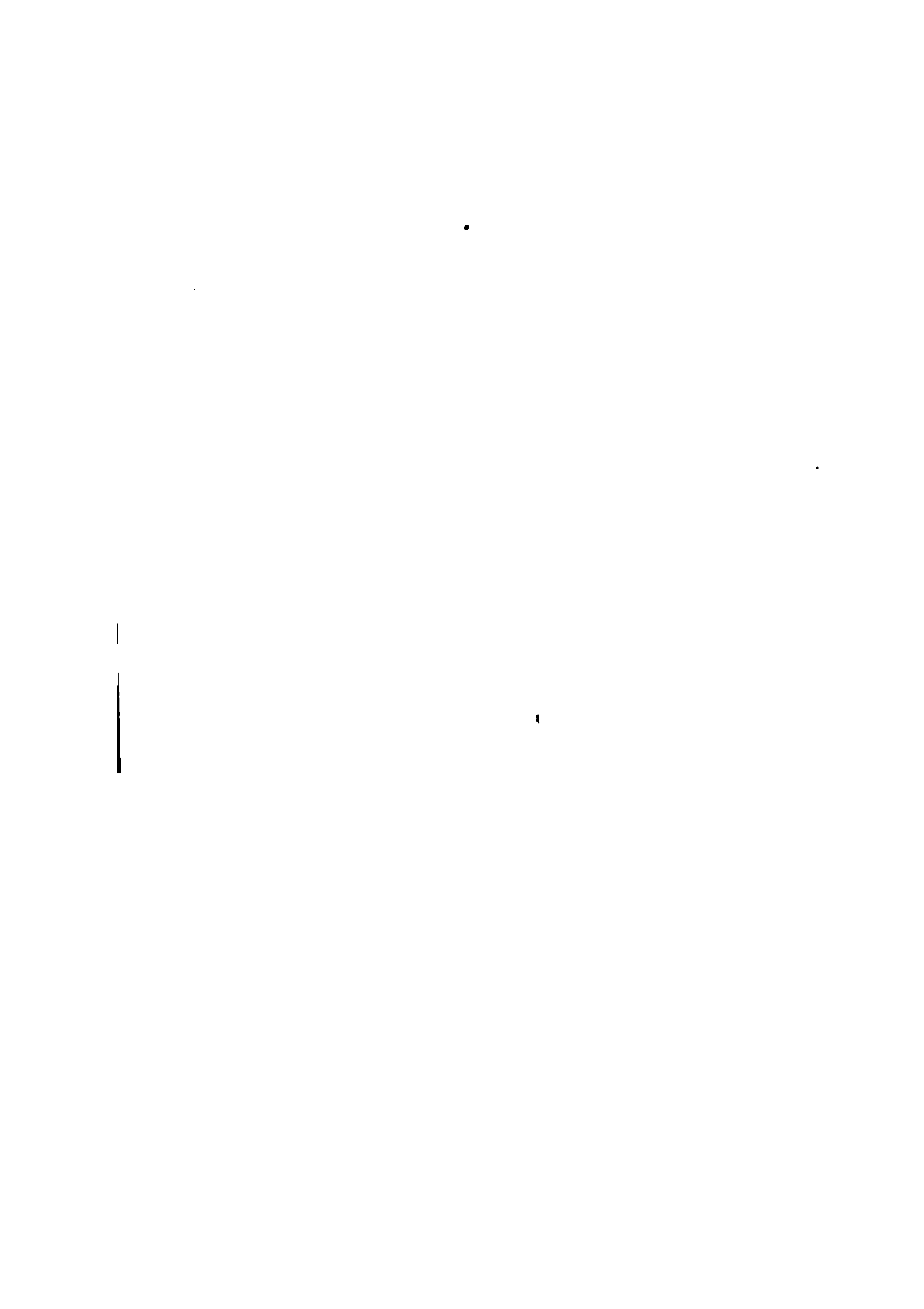
3. Ein zu grosser Überschuss von Baryt vermieden wird.

4. Der zu diesen Versuchen verwendete Baryt absolut chlorfrei ist.

Ich füge ausdrücklich hinzu, dass ich die Nothwendigkeit dieser Bedingungen, von denen nur die letzte von vornherein selbstverständlich erscheint, durch eine Reihe von Bestimmungen als absolut nothwendig kennen gelernt habe.

Eine Reihe von Versuchen (circa 50 Bestimmungen), welche ich in der oben skizzirten Weise mit dem Magensafte des Kindes ausgeführt habe, gaben mir Aufschluss über den zeitlichen Verlauf der Salzsäuresecretion. Ich werde demnächst an einem anderen Orte über dieselben berichten.

Wenn ich diese Methode, welche chemisch nichts Neues bietet, veröffentliche, so hat dies darin seinen Grund, dass sie bei ihrer Handlichkeit und bei den exacten Resultaten, welche sie erzielt, auch in der Hand des Physiologen zur Bestimmung der freien Salzsäure unter den verschiedensten Bedingungen sich bewähren dürfte, wie ich bei der Untersuchung anderer Secrete bereits erfahren habe.



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. VI. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie, des Menschen und der Thiere; sowie aus jenem der theoretischen Medicin.



SITZUNGSBERICHTE

DER

AISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. VI. Heft.

ABTHEILUNG III.

:hält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physio-
:ie, des Menschen und der Thiere; sowie aus jenem der theoreti-
schen Medicin.

XIV. SITZUNG VOM 6. JUNI 1889.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung an Künstler und Gelehrte.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Rollett in Graz übersendet eine von Herrn Hermann Franz Müller im physiologischen Institute der Grazer Universität ausgeführte Arbeit: „Zur Frage der Blutbildung."

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. E. Mach in Prag übersendet eine Abhandlung von Dr. O. Tumlirz, betitelt: „Das mechanische Äquivalent des Lichtes."

Der Secretär legt zwei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Herrn Franz Müller in Siegenfeld (Niederösterreich) mit der Aufschrift: „Hilfsmittel zur Verbreitung nützlicher Kenntnisse."
2. Von Prof. Dr. A. Grünwald in Prag mit der Aufschrift: „Copie eines Briefes an Herrn Prof. Dr. G. Krüss in München vom 26. Mai 1889 mit weiteren Mittheilungen über die Ergebnisse der vergleichenden Spectralanalyse des Kobalt's und Nickel's."

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Abhandlung von Dr. Theodor Gross in Berlin: „Beiträge zur Theorie des galvanischen Stromes."

Herr Dr. M. Margules in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über die Abweichungen eines comprimirten Gasgemisches vom Gesetze des Partialdrucks."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

E Museo Lundii. Herausgegeben im Auftrage der königl. dänischen Gesellschaft der Wissenschaften in Kopenhagen auf Kosten des Carlsberg-Fondes, von Chr. Fr. Lütken. I. Bd. Kopenhagen 1888; 4°.

Internationale Erdmessung. Das Schweizerische Dreiecknetz. Herausgegeben von der Schweizerischen geodätischen Commission. IV. Bd. Die Anschlussnetze der Grundlinien. Zürich. 1889; 4°.

Mocsáry Alex., Monographia Chrysididarum Orbis Terrarum Universi. (Tabulae I., II.) Budapest, 1889; 4°.

Scacchi Arcangelo, Catalogo dei Minerali e delle Rocce Vesuviane per servire alla Storia del Vesuvio ed al Commercio dei suoi prodotti.

Zur Frage der Blutbildung

von

Hermann Franz Müller.

Aus dem physiologischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Mit 5 Tafeln.)

Für die Untersuchung der Bildung der zelligen Elemente
les Blutes wurde älteren, wenig sicher begründeten Annahmen
;egenüber eine sichere Grundlage erst durch Löwit[1] geschaffen,
velcher sich für das Studium der Vorgänge bei der Neubildung
ler zelligen Elemente des Blutes die von Flemming, Stras-
urger, Retzius u. A. ermittelten Thatsachen über Zell-
ubstanz, Kern und Zelltheilung zu Nutze machte. In der Absicht,
nich über die Vorgänge der Vermehrung der zelligen Bestand-
heile des Blutes zu orientiren, unternahm ich eine Reihe von
Intersuchungen, bei welchen ich gleichzeitig die Vorgänge in
en Zellkernen nach den Methoden von Flemming, die Zell-
ubstanz aber in Bezug auf ihr Verhalten zu Färbemitteln ver-
lgte. Ich fand nun, dass die Vergleichung der nach beiden
ethoden erhaltenen Resultate zu einer Anschauung über die
enese der zelligen Elemente des Blutes führt, welche von jener
öwit's sich dadurch unterscheidet, dass nicht wie bei dieser

---

[1] M. Löwit, Über die Bildung rother und weisser Blutkörperchen,
ese Sitzungsber. 88. Bd. III. Abth., Oct.-Heft, Jahrg. 1883; Über Neu-
ldung und Zerfall weisser Blutkörperchen. Ein Beitrag zur Lehre v. d.
ukämie, 92. Bd. III. Abth., Juni-Heft, Jahrg. 1885; Die Umwandlung
r Erythroblasten in rothe Blutkörperchen. Ein Beitrag zur Lehre v. d.
utbildung u. d. Anämie, 95. Bd. III. Abth., März-Heft, Jahrg. 1887; Bei-
ge zur Lehre v. d. Leukämie. 95. Bd., III. Abth., Mai-Heft 1887.

zwei völlig getrennte Entwicklungsreihen, eine für die rothen, die andere für die weissen Blutzellen, aufzustellen sind, sondern für die Entwicklungsreihe der rothen und für die der weissen ein einheitlicher Ausgangspunkt in bestimmten Zellen des Blutes nachzuweisen ist.

Für die Untersuchung dienten das circulirende Blut von Kalt- und Warmblütern, die Milz von Kalt- und Warmblütern, die Lymphdrüsen und das rothe Knochenmark der letzteren.

Ich werde im Nachfolgenden meine Beobachtungen so mittheilen, dass ich jede der einzelnen Zellarten des Blutes und der Blutbildungsstätten aufeinanderfolgend im Zusammenhange behandeln werde, und zwar zuerst die Zellen im Blute und den blutbildenden Organen der Kaltblüter und dann jene im Blute und den blutbildenden Organen des Warmblüter. Das Genauere über die angewandten Methoden werde ich an einzelnen Orten einflechten.

I. Kaltblüter.

A. Erythrocyten.

Als „Erythrocyten" werde ich mit Rücksicht auf den gebräuchlich gewordenen Ausdruck „Leukocyten" die ausgebildeten rothen Blutkörperchen der Kürze wegen bezeichnen.

Sie wurden im circulirenden Blute, in der ausgedrückten Milzpulpa und auf Schnitten durch das letztere Organ und zwar beim Frosche und Triton untersucht.

Von den Erythrocyten werden hier nur jene Beobachtungen angeführt werden, welche für die späteren Darlegungen über die anderen Zellen des Blutes und die Entstehung der Erythrocyten gebraucht werden.

Circulirendes Blut und Milzsaft wurden nach der Trockenmethode des Blutes von Ehrlich, deren sich auch Löwit ursprünglich bediente, untersucht.

War das in sehr dünner Schichte auf das Deckglas aufgetragene Präparat an der Luft vollständig getrocknet und nachträglich auf 125° C. erhitzt (durch zwei Stunden), so ergibt eine Doppelfärbung mit Aurantia und Methylenblau ein auffallendes und bestimmtes Bild. Ein Tropfen einer concentrirten alkoholischen (Löwit) Lösung von Aurantia wird auf das Deckglaspräparat gebracht, vertheilt und eindunsten gelassen und darauf

mit einem zweiten Tropfen dasselbe wiederholt; hierauf wird mit Alkohol abgespült, wonach der Farbstoff aus den Kernen verschwindet, während er von der hämoglobinhältigen Substanz der rothen Blutkörperchen festgehalten wird. Trocknet man dann wieder und lässt eine starke Lösung von Methylenblau in Wasser fünf bis zehn Minuten, oder auch länger einwirken, spült dann in Wasser ab und lässt die Präparate wieder an der Luft trocknen, so haben sich nun die Kerne mit Methylenblau gefärbt; solche Präparate können dann in Damarharz in Xylol eingeschlossen werden. An solchen Präparaten ist der Zellkörper der Erythrocyten rein gelb, der Kern blau gefärbt (Taf. IV, Fig. 5).

Für die Untersuchung der Kernstructur verfuhr ich in der folgenden Weise. Die Trockenpräparate, gleichgiltig ob nachträglich noch erhitzt oder nicht erhitzt, wurden fünf Stunden mit Flemming'schem Chrom-Osmium-Essigsäuregemische nachbehandelt (Löwit), 12 bis 24 Stunden in Wasser gewaschen, dann mit Safranin gefärbt. In der Farblösung, entweder wässerig-alkoholischer (nach Flemming) oder concentrirter wässeriger Lösung (nach Babes[iu]),[1] verblieben die Trockenpräparate zwei bis sechs Tage, wurden in Wasser abgespült, dann einige Secunden der Einwirkung angesäuerten Alkohols ($^1/_2$% HCl) ausgesetzt, sofort in Wasser gut abgespült, an der Luft getrocknet, mit Nelken- oder Terpentinöl aufgehellt und hierauf eingeschlossen. Anstatt des Flemming'schen Gemisches kann auch $^1/_6$% Chromsäure angewendet werden. In dieser Flüssigkeit bleiben die erhitzten Trockenpräparate mehrere Tage, werden gut in Wasser gewaschen (12 bis 24 Stunden), um dann mit Safranin oder Hämatoxylin gefärbt zu werden.

Trockenpräparate, die in der angeführten Weise mit Chromsäure behandelt wurden, zeigten sich nach vollendetem Auswaschen auch sehr geeignet für die Vergoldung, wie sie Pfitzner[2] für Schnitte von Chromsäurepräparaten übte. Die

[1] V. Babes (iu), Über einige Färbungsmethoden, besonders für krankhafte Gewebe, mittelst Safranin und deren Resultate. Arch. f. mikr. A. Bd. 22, 1883, S. 356.

[2] W. Pfitzner, Die Epidermis der Amphibien. Morphol. Jahrb. VI, 1880, S. 469; Über den feineren Bau der bei der Zelltheilung auftretenden fadenförmigen Differenzirungen des Zellkerns. Morph. Jahrb. VII, 1882, S. 289.

Präparate wurden zu dem Ende eine halbe Stunde unter Lichtabschluss in eine mit Salzsäure schwach angesäuerte 1% Lösung von Goldchlorid gelegt und in destillirtem Wasser abgespült; die Reduction geschah bei Licht in 5%. Ameisensäure, in welcher die Präparate 12 bis 24 Stunden verweilten. Zur Vergoldung eignen sich ferner auch Schnitte der Milz, die vorher drei Wochen in $^1/_6$%. Chromsäure gelegen, dann drei bis fünf Tage in Wasser gewaschen wurde.

Solche Schnitte, und ebenso die von Milzen, die durch 24 Stunden in Flemming'schem Gemische gelegen waren, dann vier bis fünf Tage in fliessendem Wasser gewaschen und drei bis fünf Tage in Alkohol gehärtet wurden, können auch mit Safranin gefärbt werden (concentrirte wässerige Lösung, zwei Tage lang), hierauf Abspülen der Schnitte in Wasser, Salzsäure-Alkohol, absoluten Alkohol, Aufhellen, Einschluss. Die Schnitte von den in Chromsäure gelegenen Milzen eignen sich auch gut zur Behandlung mit verdünntem Hämatoxylin nach Böhmer.

Auf die hier bei den Erythrocyten angeführten Methoden werde ich später bei der Behandlung der anderen Zellen des Blutes oft zu verweisen haben.

Über die Trockenmethode, welche im Laufe dieser Untersuchungen oft und verschiedenartig angewendet wurde, mögen mir einige Bemerkungen erlaubt werden, da gegen dieselbe Bedenken erhoben wurden, und namentlich Löwit, der selbst anfänglich[1] diese Methode gebrauchte, dieselbe für Blutuntersuchungen als ungeeignet bezeichnet hat.[2]

Nach den im Laufe der Untersuchungen gewonnenen Erfahrungen über die Trockenmethode muss ich mich auf Seite Ehrlich's stellen, welcher durch seine auf Trockenpräparate angewendeten Färbemethoden ganz bestimmte Unterscheidungen verschiedener Arten von Leukocyten vornehmen konnte, was gewiss nicht hätte erreicht werden können, wenn beim Trocknen ganz unregelmässige und mannigfach abweichende Veränderungen der zelligen Elemente des Blutstropfens auftreten würden.

---

[1] M. Löwit, Über die Bildung rother und weisser Blutkörperchen l. c.

[2] M. Löwit, Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperch. l. c.

Was die Angabe Löwit's betrifft, dass beim Antrocknen der Leukocyten an die Glasfläche Veränderungen ihrer Kerne auftreten, so dass in Präparaten aus leukämischem Blute die meisten Leukocyten polymorph-kernig oder multinucleär erschienen, während sie bei denselben Fällen in 1%. Kochsalzlösung aufgefangen und mit Methylviolett oder Gentiana gefärbt exquisit kreisförmige und nur in der Einzahl vorhandene Kerne zeigten, so kann ich dies nicht bestätigen; aber es kommt dabei natürlich sehr wesentlich auf eine genaue Einhaltung bestimmter Regeln beim Auftragen und dem Antrocknen der Blutschichte an.

Ich brachte das Blut, welches zur Fixirung durch die Trockenmethode gebracht werden sollte, auf ein Deckglas, vermied es aber, den Blutstropfen dem Drucke der beiden über einander gelegten Deckgläser (Methode Ehrlich's) auszusetzen, weil schon dadurch, wie bereits Fränkel[1] bemerkte, die Blutzellen geschädigt werden können.

Das eine sorgfältig gereinigte Deckgläschen, auf welches die Blutschichte aufgetragen werden sollte, nahm ich zwischen Daumen und Zeigefinger der linken Hand, so dass die Fläche des Gläschens horizontal lag und die Finger an die linken Ecken zu liegen kamen. Auf ein zweites Deckglas brachte ich aus dem Herzen des Thieres oder von einer frischen Schnittfläche einer Milz, die an der gegenüberliegenden Seite mit einer Pincette etwas gedrückt wurde, einen Tropfen Flüssigkeit, indem ich rasch den Saum des Deckgläschens über den austretenden Tropfen hinüberzog. Dieses zweite Deckglas wird nun mit der rechten Hand über die Fläche des ersten mit dem benetzten Saume in geneigter Lage hinübergezogen, so dass die beim Aufsetzen in dem von beiden Gläschen gebildeten, mehr oder minder spitzen Winkel angesammelte Flüssigkeit rasch auf dem von der linken Hand gehaltenen Deckglase sich ausbreitet. Dieses Verfahren ermöglicht rasches Arbeiten und liefert eine dünne, gleichmässige Blutschichte.

Auf diese Weise erhaltene Trockenpräparate verhalten sich, wenn rasch gearbeitet wurde, und die Blutschichte die gehörige Dicke besass, gegenüber späteren Präparationsmethoden nahezu wie frisches Blut, wie man sich durch Vergleichung leicht über-

[1] C. Fränkel, Grundriss der Bacterienkunde, 7. Aufl., Berlin 1887, S. 70.

zeugen wird. Das nachträgliche Erhitzen ändert, wenn es nur allmählig vorgenommen wird, in Bezug darauf nichts; erhitzte Präparate können aber dann durch lange Zeit für nachträgliche Weiterverarbeitung ohne Schaden aufbewahrt werden, was bei den nur an der Luft getrockneten nicht gut möglich ist.[1]

Es wurde bemerkt, dass rasch gearbeitet werden müsse, weil schon eine geringe Verzögerung zwischen Sammeln des Blutes und Trocknen genügt, um namentlich an den leicht veränderlichen Erythrocyten Veränderungen hervorzurufen. Übrigens ist die genauere Untersuchung dieser Veränderungen namentlich in Bezug auf das Verhalten der Kerne von einigem Interesse.

Besehen wir uns nun die Erythrocyten an unseren Präparaten genauer, so ist das Folgende davon besonders zu erwähnen. Der Zelleib von Erythrocyten, welche in Schnitten von in Chromsäure gehärteter Milz beobachtet werden (Taf. V, Fig. 13), enthält ein unregelmässiges System[2] feiner Fasern und runde oder ovale Körnchen. Die Fasern und Körnchen färben sich in Safranin nicht, treten jedoch an vergoldeten Schnittpräparaten durch leichte Färbung hervor.

Die Fasern bilden mitunter ein deutliches Netzwerk, welches weder beim Ansatze an dem den Zellkörper umsäumenden Contour, noch an den Netzecken Verdickungen zeigt. Ebenso ist der Kern von einem ihm nahe anliegenden dünnen Streifen umgeben, der von der gleichen Beschaffenheit ist wie die Fäden des bald dichter, bald lockerer vorhandenen Netzwerkes; stellenweise sind in seinem Verlaufe deutliche Unterbrechungen wahrzunehmen.

Ähnliche Bilder hat bereits Pfitzner beschrieben.

Ob dieses Fadenwerk einen treu conservirten Zustand des Zellkörpers zum Ausdruck bringt, ein Cytomitom (Flemming) ist, soll hier nicht entschieden werden. Es müsste das Fadenwerk jedenfalls auch an anders behandelten Erythrocyten aufgesucht werden, nachdem die Chromsäure, wie Tangl[3] bemerkt, die Zellkörperchen nicht sehr treu erhält. An Chrom-Osmium-Essigsäure-Schnittpräparaten und an nach der Trockenmethode

[1] Aus diesem Grunde bediente ich mich fast nur erhitzter Präparate.

[2] Vgl. W. Pfitzner, Arch. f. mikr. Anat. Bd. 22, S. 658 u. 681 u. ff.

[3] F. Tangl, Über das Verhältniss zwischen Zellkörper und Kern während der mitotischen Theilung. Arch. f. mikr. Anat. Bd. 30, 1887, S. 529 ff.

angefertigten Präparaten ist von dem früher beschriebenen Fadenwerke nichts zu sehen. An diesen Präparaten reicht der Blutfarbstoff, der den ganzen Zelleib erfüllt, bis an die chromatische Kernmembran heran und ist eine achromatische[1] Kernmembran (innere Zellmembran Pfitzner's) nicht wahrzunehmen.

An den Schnitten der mit Chromsäure behandelten Milzen (s. Taf. I) erscheint der Kern des Erythrocyten bei Safraninfärbung (in concentrirter wässeriger Lösung) leuchtend roth gefärbt, was schon jetzt hervorgehoben werden muss, weil, wie wir später sehen werden, diese Färbung wesentlich verschieden ist von jener, welche die weissen Blutkörperchen bei derselben Behandlung zeigen. Die Kerne der Erythrocyten sind in diffuser Weise gefärbt, mit einer unregelmässigen, wolkigen Zeichnung (Taf. V, Fig. 13). Die chromatische Substanz erfüllt also die Kerne in stark gequollener Form, ein Zustand, welcher der Wirkung der Chromsäure zuzuschreiben ist.[2]

An Schnitten von Milzen, die in dem Flemming'schen Gemische gelegen waren und in Safranin tingirt wurden, erscheint der Kern der Erythrocyten ringsum scharf durch einen dicken Contour, der dieselbe Färbung besitzt wie die im Innern des Kerns gelagerte chromatische Substanz, gegen den Zellkörper abgeschlossen. Dieser Contour, der den Kern ohne Unterbrechungen umgibt und als der Ausdruck einer chromatischen Kernmembran (chromatischen Kernwandschichte) aufzufassen ist, ist nicht in seiner ganzen Ausdehnung isolirt zu sehen; die enge anliegenden Balken des ungemein gedichteten Balkenwerkes erlauben nicht leicht, ihn vollkommen gegen die anlagernden chromatischen Balken abzugrenzen. Die Balken im Innern des Kernes scheinen ein dichtes Netzwerk mit Verdickungen in den Netzknoten (Pseudonucleolen-Flemming) zu bilden. Löwit fasst die Kern-

---

[1] Vgl. W. Flemming, Zellsubstanz, Kern- u. Zelltheilung, S. 169.

[2] Vgl. W. Flemming, Arch. f. mikr. Anat. Bd. 16, S. 396; Zellsubstanz, Kern und Zelltheilung. S. 263. Ebenso dürfte die Anordnung der chromatischen Substanz der Kerne der Rothen in Form ganz deutlich begrenzter, grober, zum Theil zu plumpen Haken geformter „Chromatinmassen", wie sie Rabl (Morph. Jahrb. X, 1885, S. 318) nach Behandlung der Blutzellen in $1/3$% Chlorgoldlösung vorfindet, auf Reagenswirkung zurückzuführen sein.

structur als ein zusammenhängendes Netzwerk chromatischer Fasern auf, allein, da die Netze sehr dicht sind, lässt sich die von Löwit[1] berührte Möglichkeit, „dass unzusammenhängende, aber dicht beisammen liegende Chromatinbänder den Eindruck eines Netzwerkes vortäuschen", nicht abweisen. Wir werden später sehen, dass Discontinuitäten des Netzwerkes auch durch Wirkung von Quellungsvorgängen zu Stande kommen können.

Echte Nucleolen (im Sinne Flemming's) konnte ich an meinen Präparaten, Schnitt- und Trockenpräparaten, nicht wahrnehmen.[2]

An Trockenpräparaten ist der Zelleib eines unveränderten Erythrocyten immer vollkommen oval; nur durch Aneinanderlagerung von Erythrocyten im Schnitte oder Trockenpräparate oder durch Quellung können unregelmässige Formen sich bilden, deren Entstehen aus den genannten Gründen immer leicht erkenntlich ist.

Die Zellsubstanz erscheint in Trockenpräparaten vollkommen homogen, ohne irgend welche Granulationen.

An mit Flemming'schem Gemische nachbehandelten Trockenpräparaten färben sich die Kerne der Erythrocyten in Safranin intensiv roth; der Zelleib erscheint gleichmässig schwach roth gefärbt. Den richtigen Grad der Entfärbung (mit säurehältigem Alkohol) entnahm ich später anzuführenden Beobachtungen an in Mitose begriffenen Zellen, bei welchen dann die richtige Färbung erhalten ist, wenn die chromatischen Schleifen der Kerntheilungsfiguren scharf gefärbt von dem wenig gefärbten Zelleibe sich abheben, wobei zugleich der Kernsaft der Knäuelformen des Kernes vollständig entfärbt erscheint. Dann erscheint auch die Kerngrundsubstanz der Kerne der Erythrocyten farblos.

Die an solchen Trockenpräparaten zur Ansicht kommende Structur der Kerne der Erythrocyten stimmt mit der an Schnitten überein, welche von Milzen stammen, die vorher mit dem Flemming'schen Gemische behandelt wurden.

---

[1] M. Löwit, Über Neubildung u. Zerfall weisser Blutkörperchen. Sep. Abdr., S. 13.

[2] Vgl. W. Flemming, Zellsubstanz, Kern u. Zelltheilung. Leipzig 1882, S. 143 u. 146; M. Löwit, Über Neubildung u. Zerfall weisser Blutkörperchen, S. 13; L. Török, Die Theilung der rothen Blutzellen bei Amphibien. Arch. f. mikr. An., Bd. 32, 1888, S. 603 ff. und W. Pfitzner, Zur pathol. Anatomie des Zellkerns. Virch. Arch. Bd. 103 1886, S. 175.

Wenn man nach der früher beschriebenen Art und Weise sich Trockenpräparate anfertigt, so sieht man in dem Falle, wo nicht mehr ganz frisches Blut oder Milzsaft zur Verarbeitung kam oder die aufgetragene Schichte wegen grösserer Dicke nicht rasch genug trocknete, an den Erythrocyten eine Reihe von Veränderungen auftreten, die uns jetzt besonders beschäftigen sollen. Diese Veränderungen erscheinen, wenn man Serien von Trockenpräparaten desselben Objectes anfertigt, um so reichlicher, je weiter das bestimmte Präparat zeitlich von den zuerst gewonnenen abliegt; während in den erst gewonnenen und den zunächst sich anschliessenden Präparaten Erythrocyten mit den eben beschriebenen Eigenschaften der unversehrten Zelle allein oder doch in weitaus überwiegender Mehrzahl vorhanden sind, erscheinen in späteren Präparaten viele in einem veränderten, gequollenen Zustande. Diese müssen offenbar als Formen angesehen werden, welche, während der Blutstropfen noch flüssig war, Zeit hatten, diese Veränderungen einzugehen und in einem bestimmten Stadium derselben durch das Trocknen erreicht und so fixirt wurden. Um an solchen Präparaten differenzirende Kernfärbungen vornehmen zu können, ist es aber nothwendig, sie vor der Färbung (mit Safranin) mit dem Flemming'schen Gemische zu behandeln. Auf solche Präparate bezieht sich die nachfolgende Beschreibung.

Eines der ersten sichtbaren Kennzeichen quellender Erythrocyten ist die Abgabe des Blutfarbstoffes (Taf. V, Fig. 1 und 2). Ist aller Blutfarbestoff aus den Körperchen verschwunden, dann ist oft vom Zelleibe nichts mehr zu sehen, während der Kern verhältnissmässig noch geringe Veränderungen darbietet. (Taf. V, Fig. 3, 4, 5.) Endlich quillt aber auch der Kern selbst. Er bläht sich etwas auf, die chromatischen Balken ziehen und schieben sich zu Klumpen und Strängen gegen das Innere des Kerns zusammen, die Peripherie freigebend, oder es trennen sich Theile von den Balken ab. Immer noch ist eine vollkommen geschlossene, unterbrechungslose chromatische Abgrenzung des Kerns ersichtlich, welche im Gegensatz zu den stärker quellenden Balken nur wenig an Dicke zunimmt. (Fig. 2, 3, 4, 5, Taf. V.) An den stärker gequollenen Kernen (Taf. V, Fig. 6, 7, 8) treten an Stelle der chromatischen Balken durch theilweises Zusammenfliessen des Chromatins Klumpen und Stränge chromatischer Substanz; die

Structur des Kernes erscheint wesentlich verändert. Diese Klumpen und Stränge erscheinen dann auch viel weniger gefärbt, heben sich aber von der farblos bleibenden Grundsubstanz des Kernes noch immer deutlich ab (Taf. V, Fig. 6). Bei noch fortdauernder Quellung nimmt der Kern noch bedeutend an Grösse zu. Die durch das Zusammenfliessen des chromatinhältigen Gerüstes entstehenden Klumpen und Bänder schwellen an, werden blässer und zerfliessen schliesslich ganz; an Stelle des Kernes erscheint eine diffuse, wolkige Zeichnung, nur hie und da sind stärker tingirte Reste des Gerüstes zu bemerken. (Fig. 7, 8, Taf. V.) Auch die Kernmembran verliert endlich an Färbbarkeit, ist jedoch an Stellen des Kernes, wo die gequollenen Chromatinmassen der Membran nicht ganz dicht anliegen, noch immer deutlich zu sehen. In den Endstadien der Veränderung zeigen sich die Kerne als schwach gefärbte, an Form und Grösse wechselnde, unregelmässige Schatten, die hie und da durchbrochen sind und dadurch noch ihr Entstehen aus mächtig gequollenen, in einander fliessenden Strängen verrathen (Taf. V, Fig. 8—12).

Die vorangehende Schilderung der Veränderungen der Kerne der Erythrocyten wurde aus dem Grunde ausführlicher gemacht, weil an den gut gekannten Kernen der genannten Zellen gezeigt werden kann, dass Kerne mit deutlicher Netzstructur durch Quellung eine ganz abweichende Anordnung der chromatischen Substanz erhalten können. In Sonderheit ist die grosse Ähnlichkeit der durch Quellung veränderten Kernstructur der Erythrocyten in Stadien der Quellung Fig. 3, 4, 5, 6, Taf. V, mit der von Löwit[1] und Denys[2] beschriebenen Structur der Kerne der Leukocyten und Leukoblasten sehr augenfällig. Gegen eine Verwechslung mit solchen Kernen schützt die Beobachtung aller Übergangsstadien von den noch wenig gequollenen Kernen der Erythrocyten, bis zu den stark gequollenen Kernen derselben. Bei den Leukocyten werden wir überdies stets deutlich eine Protoplasmahülle von ganz eigenthümlicher Beschaffenheit beobachten.

---

[1] M. Löwit, Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen.

[2] J. Denys, Sur la structure de la moelle des os et la genèse du sang chez les oiseaux. La Cellule, recueil de cytologie et d'histologie générale. Publ. par J. B. Carnoy, Tome IV, pag. 199.

B. Leukocyten.

In Bezug auf die Leukocyten scheint es vorerst nothwendig, einige Bemerkungen über die Untersuchungen, welche Max Schultze und Ehrlich an diesen Zellen angestellt haben und über die Beziehungen der von diesen Autoren gewonnenen Resultate zu einander zu machen.

Max Schultze[1] unterscheidet im frischen, circulirenden Menschenblute folgende Formen von Leukocyten. Kleinste Formen, deren Grösse die der Erythrocyten nicht erreicht, mit einem grossen kugeligen Kerne und einer Protoplasmahülle; diesen sollen sich solche beiordnen, die durch ihre Grösse und zwei nebeneinanderliegende und mit abgeplatteten Flächen eineinander berührende Kerne mit deutlichem Kernkörperchen auffallen. Als weitere Formen reihen sich jenen unmittelbar an etwas grössere, von dem Durchmesser der Erythrocyten oder nur etwas kleiner; ihr Protoplasma ist in ansehnlicherer Menge vorhanden, ihr Kern von der Grösse jenes der vorhergehenden. An dritter Stelle führt Max Schultze die weissen Blutkörperchen an, welche man gewöhnlich als die typische Form bezeichnet; sie sind im ruhenden Zustande kugelig, ihre Grösse übertrifft die der Erythrocyten etwas, höchstens um die Hälfte. Ihre Kerne sieht man nur ausnahmsweise blass durchschimmern, einen, zwei, auch mehr an Zahl; die Grösse der Kerne ist wechselnd, bei den einkernigen gleich, bei den mehrkernigen kleiner als die Grösse des Kerns der früheren Formen. Diese Art der Leukocyten bezeichnet Max Schultze im Anschlusse an Wharton Jones als „feingranulirte". Ferner führt Max Schultze an die „grobgranulirten" Leukocyten, in Bezug auf die Form den früheren ähnlich, enthalten sie eine ansehnliche Menge kleiner, stark lichtbrechender, kugeliger Körner, von dem Glanze feinster Fetttröpfchen. Die Zellkerne derselben sind meist deutlich wahrzunehmen, freilich nicht immer scharf begrenzt, die Stelle des Kernes erscheint frei von Körnchen als heller Fleck. Die Zahl der Kerne beträgt einen oder zwei, im letzteren Falle können sie dicht beisammen oder auch an entgegengesetzten Enden der Zelle liegen. Schliesslich führt Max

---

[1] M. Schultze, Ein heizbarer Objecttisch und seine Verwendung bei Untersuchungen des Blutes. Arch. f. mikroskop. Anat. Bd. I, S. 1.

Schultze Übergangsformen zwischen den fein- und grobgranulirten Leukocyten an, Körperchen, welche nur einige grobe, stark lichtbrechende Körnchen enthalten.

Ehrlich[1] fand bei Anwendung verschiedener Anilinfarben, dass die Leukocyten sich in mehrere Arten trennen lassen, deren hauptsächlichster Unterschied in dem mikrochemischen Verhalten der in denselben enthaltenen Granula zu bestimmten Farbstoffen besteht. Ich verweise in dieser Beziehung auf die Arbeiten von Ehrlich, Westphal,[2] Schwarze,[3] Spilling,[4] und Einhorn,[5] und führe die von Ehrlich unterschiedenen Arten an: Leukocyten mit α-, (eosinophile, oxyphile [Schwarze]),[6] β-(amphophile),[7] γ-) Mastzellen),[8] δ-(basophile),[9] und ε-Granula (neutrophile).[10]

Vergleicht man die auf Grund des mikrochemischen Verhaltens der Granula von Ehrlich[11] aufgestellten Formen mit den von Max Schultze durch ihr morphologisches Verhalten charakterisirten Formen, so ergibt sich, dass die Unterscheidungen Ehrlich's und Max Schultze's in Parallele gesetzt werden können.

Vergleicht man die eosinophilen Zellen (Taf. IV, Fig. 3) Ehrlich's in Bezug auf die Form und Beschaffenheit der Zellkörper und der Kerne mit Max Schultze's grobgranulirten

---

[1] P. Ehrlich, Über die specifischen Granulationen des Blutes. Arch. f. Anat. u. Physiol. phys. Abth. 1879, S. 571. — Methodologische Beiträge zur Physiologie und Pathologie der verschiedenen Formen der Leukocyten. Zeitschr. f. klinische Med. Bd. I, 1880, S. 553.

[2] E. Westphal, Über Mastzellen. Inaug. Diss. Berlin 1880.

[3] G. Schwarze, Über eosinophile Zellen. Inaug. Diss. Berlin 1880.

[4] E. Spilling, Über Blutuntersuchungen bei Leukämie. Inaug. Diss. Berlin 1880.

[5] M. Einhorn, Über das Verhalten der Lymphocyten zu den weissen Blutkörperchen. Inaug. Diss. Berlin 1884.

[6] Färbemittel, Eosin und „saure" Farbstoffe.

[7] Färbemittel, Indulin.

[8] Färbemittel, Dahlia und „basische" Farbstoffe.

[9] Färbemittel, „Basische" Farbstoffe.

[10] Färbemittel, „Neutrale" Farbstoffe. Das Nähere bei Ehrlich und den A. l. c.

[11] Vgl. auch R. Norris, (The physiology and pathology of the blood. London 1882, pag. 103 u. 120.)

Leukocyten (Rindfleisch's Körnchenzellen),[1] so ergibt sich eine völlige Übereinstimmung beider; die Eosinfärbung[2] bietet somit einen leichten und sicheren Behelf zur Unterscheidung dieser Zellen.

Die Zellen mit amphophilen Granulis müssen auch den grobgranulirten zugerechnet werden. Ehrlich selbst hebt die nahe Verwandtschaft der α- und β-Granula hervor. Die Leukocyten mit den β-Granulationen werden ferner nicht bei allen Thieren gefunden und färben sich wie die α-Granulationen auch mit Eosin.

Die „Mastzellen"[3] kommen für das normale Blut der Säugethiere nicht in Betracht. Sie finden sich dagegen im leukämischen Blute, wo ich sie nach den von Ehrlich angegebenen Methoden leicht darstellen konnte (Taf. IV, Fig. 4).

Die ε-Leukocyten Ehrlich's decken sich mit Max Schultze's grossen, feingranulirten weissen Blutkörperchen. Ebenso entsprechen Ehrlich's mononucleäre Leukocyten mit δ-Granulation Max Schultze's kleinsten und mittelgrossen farblosen (einkernigen) Blutkörperchen.

Die Übergangsformen Max Schultze's zwischen fein- und grobgranulirten Leukocyten erweisen sich als eosinophile, die nur wenig oxyphile Granula enthalten.

Der Umstand, dass zwei nach verschiedenen Gesichtspunkten gewonnene Eintheilungen der farblosen Blutkörperchen, nach Max Schultze und Ehrlich, in Parallele gesetzt werden können, erscheint desshalb von Bedeutung, weil dadurch die Anwendung der Färbemethoden zur Unterscheidung der Zellen einen mehr sicheren Rückhalt gewinnt.

---

[1] E. Rindfleisch, Experimental-Studien über die Histologie des Blutes. Leipzig 1863.

[2] Arnold bemerkt (Arch. f. mikr. An. Bd. 30, S. 224) über die grobgranulirten Wanderzellen, dass sie in hohem Grade eosinophil sind.

[3] Vgl. P. Ehrlich, Beiträge zur Kenntniss der Anilinfärbungen und ihrer Verwendung in der mikroskopischen Technik. Arch. f. mikr. An. Bd. 13, S. 262; Beiträge zur Kenntniss der granulirten Bindegewebszellen und der eosinophilen Leukocyten. Arch. f. Anat. u. Phys., phys. Abth. 1879, S. 166.—E. Westphal, Über Mastzellen. Inaug. Diss. Berlin 1880. — R. W. Raudnitz, Beitrag zur Kenntniss der im Bindegewebe vorkommenden Zellen. Arch. f. mikr. An. Bd. 22, 1883, S. 228.

Ich werde später nicht bloss aus dem Verhalten der Granula zu Färbemitteln, sondern auch aus dem Verhalten des Protoplasmas selbst zu Färbemitteln Nutzen ziehen, besonders, wie schon gesagt, durch Verknüpfung der so gewonnenen Erfahrungen mit den an den Kernen der Zellen zu beobachtenden Erscheinungen. In dieser zweifachen Richtung: Verhalten des Zelleibes und Verhalten der Kerne werden sich die mitzutheilenden Beobachtungen hauptsächlich erstrecken.

Ich muss jetzt noch bemerken, dass ich bei der Mittheilung der Resultate von Max Schultze und Ehrlich zunächst auf das Menschenblut mich beziehen musste, da die Eintheilung Max Schultze's nur für dieses gilt; Ehrlich's Untersuchungen erstrecken sich auch auf das Blut von Kaltblütern, und darum muss hier bemerkt werden, dass man die Formen Max Schultze's auch im Blute vom Frosche und Triton auffindet.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehe ich daran, die Leukocyten des Frosches und Tritons besonders zu beschreiben. Auf die Structur der Kerne der feingranulirten Leukocyten muss, obwohl namentlich Arnold's Untersuchungen dieselbe schon ziemlich eingehend berücksichtigten, doch etwas näher eingegangen werden, um die Differenzen der Darstellung Löwit's und der hier vorliegenden klar hervortreten zu lassen.

a) Feingranulirte Leukocyten.

Der Zelleib der feingranulirten Leukocyten Max Schultze's (homogenen — Lavdowsky; multinucleären [polynucleären] polymorph-kernigen; ε-Leukocyten — Ehrlich; „mehrkernigen" Löwit) — ist an Trockenpräparaten, welche nach vorangegangener Einwirkung des Chrom-Osmium-Essigsäuregemisches mit Safranin gefärbt wurden, nach vollkommenem Ausziehen des Farbstoffes mit Alkohol in einem grauen Tone (Taf. V, Fig. 28, 29, 30, 31) gefärbt, welcher für diese Leukocytenart geradezu charakteristisch ist. An Trockenpräparaten, welche der Doppelfärbung mit Aurantia und Methylenblau ausgesetzt wurden, ist der Zelleib ungefärbt; die Kerne der Zellen färben sich tief mit Methylenblau. Das Gleiche ergibt die Färbung nur mit Methylenblau.

Dass die Zellensubstanz der einzelnen Leukocytenarten chemisch nicht die gleiche ist, bestätigt auch die Behandlung der Bluttrockenpräparate mit Goldchlorid (nach Ranvier).[1] Die Trockenpräparate, und zwar erhitzte, da an unerhitzten die Vergoldung nie so schön gelingt, werden beiläufig acht Minuten in frisch ausgepressten, durch Flanell filtrirten Citronensaft gelegt, in welchem sie vollständig durchsichtig werden. Hierauf werden die Präparate in destillirtem Wasser abgespült, dann unter Abschluss des Lichtes in eine 1%ige Lösung von Goldchlorid gelegt, in welcher sie 20 Minuten verweilen. Nachdem sie wieder in Wasser abgespült worden, werden sie in eine Lösung von 1 Theil Ameisensäure auf 4 Theile Wasser übertragen. Nach ungefähr 12—24 Stunden ist — unter Abschluss des Lichtes — die Reduction vollendet. Die Präparate werden gehörig in Wasser gespült, um körnige Niederschläge möglichst zu entfernen, worauf sie in reinem oder mit Ameisensäure schwach angesäuertem Glycerin, oder nach geschehenem Lufttrocknen in Damarharz in Xylol eingeschlossen werden.

Die so hergestellten Präparate sind zur Untersuchung von Kernstructuren unbrauchbar, sind aber sehr überzeugend bei der Beurtheilung der Frage, ob in der That ein chemisch verschiedenes Verhalten der Zellkörper der verschiedenen Formen der Leukocyten vorhanden ist oder nicht.

Die mehrkernigen Leukocyten stechen aus der Menge der dunkel bläulich bis schwärzlich gefärbten Erythrocyten durch eine leuchtend rothe Färbung des Zelleibes hervor, welche in gleicher Qualität nur an den Zellkörpern der v. Recklinghausen'schen Spindelzellen sich vorfindet. Von den einkernigen Leukocyten sind nur die grösseren oft in einer ähnlichen Weise gefärbt, jedoch weit schwächer, während die kleinen und kleinsten Formen jede Rothfärbung vermissen lassen. Die „Jugendformen" der rothen Blutkörperchen und die „Erythroblasten" im Sinne Löwit's zeigen ebenfalls nicht die in Rede stehende Färbung der Zellsubstanz.

Die Kerne der feingranulirten Leukocyten weichen in Bezug auf ihre Form und ihre Zahl beträchtlich von einander ab.

---

[1] L. Ranvier, Traité technique d'histologie, pag. 813.

Gewöhnlich findet man unregelmässige Kernformen in Gestalt einer grösseren zusammenhängenden und verschieden geformten Masse, für welche man die Bezeichnung „Kernstab“ (Taf. V, Fig. 28, 29) nach Spilling[1] zulassen könnte. Er ist bald allein vorhanden, bald sind von demselben getrennt noch kleinere Kerne zu sehen. Viel weniger häufig sind einzelne Kerne völlig von einander getrennt (Taf. V, Fig. 39), und können nach Löwit[2] mit Rücksicht auf ihr Entstehen als „Kernabschnitte, Kernabtheilungen“, bezeichnet werden. Die ersteren kommen den polymorph-kernigen Leukocyten (Ehrlich), die letzteren den multinucleären (polynucleären) im wahren Sinne des Wortes zu. Der Regellosigkeit der Kernformen, die sich als verschiedene Zustände derselben Kerne herausstellen, entspricht am besten der Ausdruck „Kernfigur“, wie ihn Spilling und Arnold[3] gebrauchen.

Genauere Studien an den Kernen dieser Zellen machte ich an Trockenpräparaten, welche mit Flemming'schem Gemische nachbehandelt und mit Safranin gefärbt wurden. Diese Untersuchungen überzeugten mich von einer ganz entschiedenen Netzstructur der Kerne der feingranulirten Leukocyten, so dass ich die Anschauung Löwit's[4], der diesen Kernen nur mehr oder minder beträchtliche Reste von Chromatin in Form von Haufen zuschreibt, nicht zu theilen vermag.

Die Kerne echter multinucleärer Zellen sind von dem umgebenden Zellkörper durch einen in gleicher Intensität wie das chromatische Netz des Kernes gefärbten Contour getrennt; dieser erscheint bald so fein wie die Fasern des Netzwerkes, bald stellenweise breiter und selbst knotig verdickt. Er ist nicht der Ausdruck einer Membran, sondern die Randschichte der chromatischen Substanz. Dafür spricht die Beobachtung von Trennung

---

[1] E. Spilling, Über Blutuntersuchungen bei Leukämie. Inaug. Diss. Berlin 1880, S. 25.

[2] M. Löwit, Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen., Sep. Abd. S. 59.

[3] J. Arnold, Über Theilungsvorgänge an den Wanderzellen, ihre progressiven und regressiven Metamorphosen Arch. f. mikr. An. XXX, S. 205 ff.

[4] M. Löwit, Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen S. A. S. 58.

und Wiedervereinigung und von Formveränderungen (Arnold) der Kerne.

Im Innern der Kerne findet man bald kleinere, bald grössere, regelmässige oder unregelmässige „Körper", (Flemming,[1] Körnchen, Körner — Arnold;[2] nucleoles brillants — Ranvier,[3] Pouchet[4]) in verschiedener Zahl. Sie sind gefärbt wie das Netz, hie und da strangförmig ausgezogen[5] und oft den Eindruck hervorbringend, als ob sie durch Zusammenfliessen mehrerer Stränge des Kernnetzes entstanden wären. Von diesen Körperchen scheinen zarte chromatische Fäserchen (Fäden, Fädchen — Arnold) zu entspringen, welche sich in das chromatische Netz einsenken, welches das Kerninnere durchzieht und sich mit der Kernwandschichte verbindet, wodurch das ganze Netzwerk anscheinend ein geschlossenes wird. Die Form des Netzwerkes ist eine durchaus unregelmässige, die Verbindung der chromatischen Bälkchen untereinander regellos, das Netzwerk stellenweise enger, stellenweise lockerer; Form und Vorhandensein der „Körper" ist an keine Regel gebunden, oft sind ihrer mehrere bis viele (Flemming),[6] oft erscheinen besonders in kleinen, getrennten Kernen multinucleärer Leukocyten gar keine.[7]

Ausser diesen ihrem Wesen nach als Netzknoten (Pseudonucleolen) im Sinne Flemming's aufzufassenden Gebilden konnte die Anwesenheit wahrer, von dem Netzwerk getrennter Nucleolen im Sinne Flemming's und Pfitzner's nicht nachgewiesen werden.

Im Gegensatze zu Löwit's Ergebnissen, welcher bei den nach seiner Methode[8] behandelten Präparaten die Kerne sehr

---

[1] W. Flemming, Arch. f. mikr. Anat. Bd. 16, S. 312.

[2] J. Arnold, Arch f. mikr. An. Bd. 30, 1887, S. 223.

[3] L. Ranvier, Traité technique d'histologie. S. 159.

[4] G. Pouchet, Journ. de l'anat. et de la phys. par Robinet, Pouchet. XV, 1879, S. 20.

[5] Vergl. Ranvier, Traité technique S. 159.

[6] W. Flemming, Arch. f, mikr. Anat. Bd. 16, S. 312.

[7] Vergl. M. Löwit, Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen. Sep. Abdr. S. 58 und 60.

[8] M. Löwit, Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen, Sep. Abdr. S. 9 u. ff.

blass findet, was Löwit neben dem Mangel grösserer „Chromatinmassen“ darauf zurückführt, dass die sehr dünnen und schmalen „Stützstrahlen“ nur „schwach chromatinhältig“[1] sind, fand ich das Netzwerk tief gefärbt, also stark chromatinhältig, auch bei vollständigster Entfärbung der Kerngrundsubstanz; es war dies der Fall sowohl an Trockenpräparaten[2] wie an Schnitten von mit Flemming'scher Flüssigkeit behandelter und mit Safranin tingirter Milz,[3] so dass vergleichsweise kein bemerkenswerther Unterschied in der Färbung des Kernnetzes der Kerne der feingranulirten Leukocyten gegenüber den der anderen Blutzellen aufgefunden werden konnte.

Grössere Anhäufungen von Chromatin, welche wohl durch Verklumpung benachbarter Fasern unter dem Einflusse von Quellung erzeugenden Agentien entstehen können, wie wir es bei den Kernen der Erythrocyten gesehen haben, kommen in gut conservirten Kernfiguren mehrkerniger Leukocyten nicht vor. Es muss dies besonders der Angaben Löwits[4] wegen hervorgehoben werden, nach welchen die „mehrkernigen“ Leukocyten meistens deutliche Chromatinhaufen in den einzelnen Kernabtheilungen erkennen lassen.[5]

Vergleicht man mit den Kernen der polynucleären Leukocyten die verschiedengestaltigen Kerne der Leukocyten mit dem polymorphen Kerngebilde (Fig. 28, 29 Taf. V), so erkennt man eine vollkommene Übereinstimmung beider in Bezug auf den Bau der Kerne. Man erkennt an den letzteren die scharf und gleich intensiv, wie das feine chromatische Netzwerk gefärbte, ungleich dicke Abgrenzung des Kerngebildes gegen den Zelleib, welche wie bei den getrennten, rundlichen Kernen der multinucleären als chromatische Wandschichte zu deuten ist; das feine, regellos verknüpfte und unregelmässig, bald enger, bald lockerer

---

[1] M. Löwit, a. a. O. S. 50.

[2] Vergl. Löwit, a. a. O. S. 60.

[3] Vergl. W. Flemming, Arch. f. mikr. An. Bd. 24, S. 79 u. 80 und M. Löwit a. a. O. S. 60.

[4] M. Löwit, Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen Sep. Abdr. S. 54.

[5] Dasselbe gilt für die Kernstructur der Wanderzellen nach Rabl, welcher ebenfalls in den Kernen derselben „gröbere Chromatinmassen“ findet. (C. Rabl, Morph. Jahrb. X, 1885, S. 317. Taf. XI, Fig. 6.)

genetzte Faserwerk, und die in diesem hängenden, an Zahl, Grösse und Form wechselnde Verdickungen des Fasernetzes darstellenden Körper. Wie verschiedengestaltig immer das Kerngebilde der polymorph-kernigen Leukocyten gefunden wird, die Beschaffenheit des Zelleibes und die Structur der Kernfigur bleibt die nämliche.

Die gleiche Beschaffenheit des Zelleibes, das in seinem Gefüge durchaus übereinstimmende, aber in seiner äusseren Form abweichende Kerngebilde der polymorph-kernigen Leukocyten erweckt die Vermuthung, dass man es bei denselben mit verschiedenen Formen von formveränderlichen Kernen zu thun hat.

Die früher erwähnten kleinen Kerne, welche neben den grösseren Kernmassen der polymorph-kernigen Leucocyten noch vorkommen und den Kernen der multinucleären ähnlich sind, hängen häufig noch durch einen dünnen Verbindungsfaden (Kernfäden — Spilling),[1] welcher sich mit Safranin ebenso intensiv färbt wie das chromatische Netzwerk, miteinander zusammen (Fig. 28, Taf. V). Gerade Bilder, in welchen zwei Kernabschnitte nur noch durch einen dünnsten Verbindungsfaden zusammenhängen, sind für die Anschauungen über den Bau der Kerne dieser Leukocyten wichtig. Betrachtet man genau die Art und Weise der Einsenkung des Fadens in die Kernabschnitte, so erkennt man unschwer, dass die Kernwand spitzig ausgezogen ist (Taf. V, Fig. 28).

Der Faden nimmt seinen Ausgang von der Wandschichte der Kerne, was für die Annahme einer chromatischen Wandschichte des Kernes im oben erwähnten Sinne, aber gegen eine besondere Membran spricht. Das Ausziehen eines Fadens aus der chromatischen Wandschichte bedingt einen Verlust an Masse, der durch Nachrücken des Kernnetzes leicht wieder ausgefüllt werden kann.

Bilder, wie wir sie im Vorausgegangenen beschrieben haben, stellen unzweifelhaft Theilungen[2] von Kernen vor. Dabei sieht

---

[1] E. Spilling, Über Blutuntersuchungen bei Leukämie. S. 26.

[2] Multiplication des noyaux par bourgeonnement. L. Ranvier, Traité techn. p. 160. — Division; segmentation; proliferation of the nucleus. R. Norris, The physiology and pathology of the blood. London 1882. — Segmentation: Pouchet, Evolution et structure des noyaux des éléments du sang chez le Triton. Journ. de l'anatom. et de la phys. XV, 1879. S. 20.

man aber nie gleichzeitig irgend eine im Sinne einer Zelltheilung zu deutende Veränderung am Zellkörper. Löwit[1] beobachtete solche Zellen im lebenden Zustande stundenlang, ohne eine Zelltheilung beobachten zu können. Die augenblickliche Form des Kerngebildes ist eine vorübergehende; die gebildeten Kerntheilstücke können auch wieder verschmelzen. Diese Formveränderlichkeit, Spaltungs- und Wiedervereinigungsfähigkeit der Kerne kann geradezu als ein Charakter der Kerne der feingranulirten Leukocyten angeführt werden.

Ob die zur Formveränderung der Kerne führende Bewegung eine passive durch Bewegungen im Zelleibe hervorgerufene ist (Ranvier),[2] oder, ob dabei der Kern selbst die wichtigste Rolle spielt, etwa wie die Bewegungen der Kernfigur bei der Karyokinese, ist vorläufig noch nicht zu entscheiden.[3]

Nach den vorausgehenden Betrachtungen stellen die echten multinucleären und die polymorph-kernigen Leukocyten nicht getrennte Zellformen[4], sondern nur temporäre Zustände derselben Zellenart vor, die ineinander übergehen können.

Die Structur der Kerne steht dieser Annahme in keiner Weise entgegen; Flemming[5] und Arnold[6] fanden mit den Bewegungen der Kerne der Leukocyten auch die Anordnung der geformten Substanz des Kernes wechselnd.

Ich muss noch ein Bild erwähnen, welches man gelegentlich antrifft. Das längliche Kerngebilde biegt sich an einer Stelle winkelig zusammen und durch die Vereinigung der aneinander liegenden Seiten schmilzt es zu einer mehr rundlichen Kernform

---

[1] M. Löwit, Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen Sep. Abdr. S. 62.

[2] L. Ranvier, Traité technique p. 162.

[3] Siehe J. Arnold, Arch. f. mikr. Anat. Bd. 30. 1887, p. 224, p. 246, 248; M. Lavdowsky, Mikroskopische Untersuchungen einiger Lebensvorgänge des Blutes. Virch, Arch. Bd. 16, 1884, S. 60 u. ff. S. Stricker, Beobachtungen über die Entstehung des Zellkernes. Diese Sitzungsber. 76. Bd., III. Abth., S. 7 u. ff.

[4] J. Arnold, Arch. f. mikr. An. Bd. 30, S. 223.

[5] W. Flemming, Arch f. mikr. An. Bd. 16, S. 314.

[6] J. Arnold, Arch. f. mikr. An. Bd. 30, S. 224 und 246.

zusammen, so dass also Partien des Kernes, die früher von der chromatischen Wandschichte begrenzt, an die Zellsubstanz stiessen, ins Innere des umgeformten Kernes aufgenommen werden, wo sie sich in ein dem Kernnetze gleichwerthiges Netz auflösen.

Stricker[1] spricht auch von einer Grössenveränderung des Kernes der Leukocyten, die er so beschreibt, als ob Substanz des Zelleibes in den Kern aufgenommen, oder Kernsubstanz in die erstere umgesetzt werden würde. Ob solche Vorgänge thatsächlich ablaufen,[2] konnte nicht festgestellt werden. Aber eine Beobachtung möchte ich anführen, welche auf eine besondere Beziehung von Kern- und Zellsubstanz hinzuweisen scheint. Es ist an Trockenpräparaten, welche noch mit Flemming'schem Gemische nachbehandelt wurden ein mehr oder weniger breiter, heller Hof um die Kernfigur (Taf. V, Fig. 28, 29, 30, 31) zu sehen, welcher allmählig in den übrigen mehr dunklen Ton des Zellkörpers übergeht. Man kann darin einen besonders differenzirten Theil der Zellensubtsanz sehen, der vielleicht chemisch activer ist als der übrige vom Kern mehr entfernt gelegene Theil des Zellkörpers und wird dadurch entschieden an die helle Zone erinnert, welche um die Kerntheilungsfiguren von in Mitose begriffenen Zellen zu sehen ist.

Ich muss jetzt noch auf eine besondere Form der eben abgehandelten Leukocyten hinweisen, welche einkernig erscheint (Taf. V, Fig. 30 u. 31), die aber nichts destoweniger in die Reihe der besprochenen Zellen gehört und von den später zu beschreibenden, wahren, einkernigen Leukocyten scharf geschieden werden muss. Die Grösse und Beschaffenheit ihrer Zelleiber, die Färbung, die sie mit Anilinfarben ergeben, ihr Verhalten bei der Behandlung mit dem Flemming'schen Gemische und bei der Vergoldung und die Structur des Kernes (Taf. V, Fig. 31) derselben erweisen diese Anschauung vollkommen.

---

[1] S. Stricker, Beobachtungen über die Entstehung des Zellkernes, a. a. O.

[2] Über die Möglichkeit der Aufnahme von Zellsubstanz in die des Kernes, vgl. W. Flemming, Arch. f. mikr. An. XX, S. 75; W. Pfitzner, Arch. f. mikr. An. XXII, S. 634 u. 651; F. Tangl, Arch. f. mikr. An. XXX, S. 529 ff.

Man hat in denselben nur polymorph-kernige (feinkörnige) Leukocyten zu sehen, deren Kernfigur sich eben zu einem einzigen, rundlichen Kerngebilde gesammelt hat. Es lassen sich auch Bilder beobachten, welche alle Übergänge von wirklich polymorph-kernigen Zellen zu einkernigen Zellen vorstellen, deren Kern durch immer innigeres Zusammenrücken kleinerer Kerne zu einem einzigen grösseren, rundlichen Kerne entstanden ist.

Man wird dadurch die Angaben von Max Schultze,[1] Stricker[2] und Lavdowsky[3] bestätigt finden, welche in den feingranulirten (sehr beweglichen, homogenen) Leukocyten einen oder mehrere Kerne antrafen.

Nach den mitgetheilten Beobachtungen müssen wir uns auf die Seite derjenigen stellen, welche dem Kerne der feingranulirten Leukocyten die Fähigkeit, Bewegungen auszuführen, zuschreiben (Stricker, Lavdowsky [kinetische Kerne],[4] Arnold). Dagegen ist es nicht wahrscheinlich, dass die Vielgestaltigkeit der Kerne durch einen in der Zelle stattfindenden, degenerativen Vorgang bedingt ist (Löwit).[5]

Es erscheint nach dem, was uns über die Bewegungen der Kernfigur bekannt wurde, die Bezeichnung „mehrkernig“ eigentlich nicht ganz zutreffend. Man kann nämlich die wieder zu einem einzigen Kern verschmelzbaren Theilstücke eines Kerngebildes nicht als echte Kernindividuen auffassen. Die ganze Kernfigur stellt nur einen einzigen Kern vor, und ich muss, abgesehen von der Annahme Löwit's, dass die Formveränderungen der Leukocytenkerne ein Ausdruck degenerativer Vorgänge sind, Löwit[6] beistimmen, wenn er anräth, den Namen „vielkernige“ fallen zu lassen und dafür die auch von Ehrlich[7] gebrauchte Bezeichnung:

---

[1] M. Schultze, Arch. f. mikr. Anat. Bd. I. S. 13.

[2] S. Stricker, a. a. O. S. 17.

[3] M. Lavdowsky, Virch. Arch. Bd. 96, 1884. S. 66.

[4] M. Lavdowsky, Virch. Arch. Bd. 96, 1884, S. 84.

[5] M. Löwit, Über die Bildung rother u. weisser Blutkörperchen, Sep.-Abdr. S. 15 ff.; S. 39 ff.; über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen S. 57 ff.

[6] M. Löwit, Über die Bildung rother und weisser Blutkörperchen Sep. Abdr. S. 16.

[7] P. Ehrlich, Zeitsch. f. klin. Med., Bd. I, 1880, S. 538.

Zellen mit polymorphem Kerne zu wählen. Anderseits sind die Zellen nach den Eigenschaften ihres Zellkörpers als „feingranulirte“ nach Max Schultze charakterisirt. Die mit der Formveränderung der Kernfigur der Leukocyten einhergehenden Theilungsvorgänge sind sehr wesentlich verschieden von den mitotischen Theilungen von Zellkernen. Während bei der indirecten Theilung der Kern in zwei geradezu gleich grosse Theile zerlegt wird, besteht bei der Trennung der Kerne der feingranulirten Leukocyten, wie sie während der Bewegungen der Kernfigur sich äussert, die grösste Regellosigkeit; es trennen sich bald kleinere, bald grössere Abschnitte ab, bald nur einer, bald gleichzeitig mehrere. Es scheint nicht passend, die Veränderungen der Form der Kernfigur als „Kerntheilungen“ aufzufassen, etwa als directe Theilungen; dagegen spricht, abgesehen von dem hier nicht zutreffenden Schema, wie es für die directe Theilung aufgestellt wurde, die Art der Theilungsvorgänge selbst, ferner vor allem der Umstand, dass es sich hier nicht um Schaffung eines stationär bleibenden Zustandes handelt, da die Theilkerne sofort nach der Theilung wieder zusammentreten können. Die eigenartigen Kernfiguren der Leukocyten mit polymorphem Kerne dürfen demnach nie mit Sicherheit auf wahre Theilungsvorgänge des Kernes bezogen werden, sondern sie sind als blosse Formveränderungen der Kernfigur aufzufassen, welche ganz ohne Einfluss auf die Zellsubstanz in Bezug auf eine Zellneubildung durch Theilung bleiben. Bei diesen Bewegungen der Kerne kommt es auch nicht[1] zu einer bestimmten Anordnung der chromatischen Substanz in den sich trennenden Kernabschnitten.[2]

Von den im Früheren behandelten Bewegungen der Kernfiguren der Leukocyten, welche sich an einem ruhenden Kerne im Sinne Flemming's[3] abspielen, wären dann auch wesentlich verschieden die Kerntheilungen, welche nach Arnold mit einer

[1] Vgl. C. Rabl, Morph. Jahrb., X, 1885, S. 294.

[2] Der Vorgang dieses Kerntheilungsvorganges wäre also in seinem Wesen als directe Fragmentirung nach Arnold (Virch. Arch. Bd. 93 Beobachtungen über Kerne und Kerntheilungen in den Zellen des Knochenmarkes) S. 34 — zu bezeichnen.

[3] W. Flemming, Arch. f. mikr. An. Bd. XVIII, S. 152; C. Rabl, Morph. Jahrb., X, 1885, S. 295.

Neubildung von weissen Blutkörperchen in Zusammenhang stehen sollen. Arnold führt für dieselben eine bestimmte Anordnung[1] und Anhäufung der chromatischen Substanz an, ähnlich wie sie Löwit[2] bei der Theilung (divisio indirecta per granula) seiner einkernigen Leukoblasten beschrieben hat. Ich habe darüber keine Erfahrungen. Wenn es sich nun aber auch herausstellen würde, besonders mit Berücksichtigung der Beobachtungen Lavdowsky's,[3] welche jedoch nach Pfitzner[4] nicht einwurfsfrei sind, „weil die Zellen sich unter abnormen, ja direct ungünstigen Verhältnissen befanden“, dass so ausgesprochen bewegliche Zellen, wie die feingranulirten Leukocyten mit ihrem beweglichen Kerngebilde, sich in gleichwerthige Zellen zerlegen könnten, welche wieder zur Grösse der Mutterzelle anwachsen könnten, so muss doch in Abrede gestellt werden, dass eine solche Art von Zellenbildung bei den Vorgängen in den blutbildenden Organen eine sehr in Betracht kommende Rolle spielt. Denn in der Milz kommen in grösster Zahl nur einkernige Leukocyten und nur wenig „mehrkernige“ vor; gerade an den ersteren sieht man aber dort, wie sich ergeben wird, eine sehr grosse Zahl von karyokinetischen Vorgängen ablaufen. Unter allen Umständen wäre wichtig, ob bei den Vorgängen an den mehrkernigen Leukocyten, welche als Zelltheilungen angesprochen werden sollten, eine Änderung in der chemischen Beschaffenheit des Zelleibes gefunden wird oder nicht. Denn damit würde auch die Frage entschieden sein, ob durch die Theilung der „mehrkernigen“ wieder nur Leukocyten derselben Art entstehen, oder ob man diese Theilungsvorgänge mit der Regeneration wahrer einkerniger Leukocyten in Zusammenhang bringen könne; im letzteren Falle müsste eine Änderung in der chemischen Beschaffenheit des Zell-

---

[1] Also indirecte Fragmentirung nach Arnold. Nach Arnold (Weitere Beobachtungen über die Theilungsvorgänge an den Knochenmarkzellen und weissen Blutkörperchen. Virch. Arch. Bd. 97, S. 107) entsprechen die Zellen mit sogenannten „polymorphen“ Kernen einer Entwicklungsphase der indirecten Fragmentirung (in welchem Zustande sie längere Zeit verharren können), welche gewöhnlich mit der Theilung abschliesst.

[2] M. Löwit, Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen l. c.

[3] M. Lavdowsky, a. a. O.

[4] W. Pfitzner, Zur morphol. Bedeutung des Zellkerns. Morph. Jahrb. XI, 1886, S. 54.

leibes eintreten, da die einkernigen sich scharf durch die stoffliche Beschaffenheit* ihres Zelleibes von den mehrkernigen unterscheiden lassen.

b) Grobgranulirte Leukocyten. (Körnchenzellen Rindfleisch's; Eosinophile Zellen Ehrlich's).

Die grobgranulirten Zellen sind von der Grösse der feingranulirten oder etwas grösser. In ihrem Zelleibe enthalten sie eine verschieden grosse Menge grober, nicht ganz gleich grosser, runder Körner. Bald sind ihrer nur wenige vorhanden, bald ist der Zelleib von ihnen ganz durchsetzt, dass es oft Mühe hält, die Kerne zu erkennen.

Bei Eosinfärbung färben sich die Granula intensiv purpurroth; schwach rosa färben sich die Kerne, so wie die Kerne aller übrigen Leukocytenformen, der Zelleib selbst bleibt ungefärbt (Taf. IV, Fig. 3). Zum Nachweis dieser Färbung eignet sich am besten eine starke Lösung von Eosin in Glycerin (Ehrlich);[1] die Färbung kann an erhitzten und unerhitzten Trockenpräparaten vorgenommen werden; Einwirkung des Flemming'schen Gemisches oder von Chromsäure darf der Färbung nicht vorausgehen. Bei Methylenblaufärbung bleiben der Zelleib und die Körner ungefärbt; dagegen färben sich die Kerne. Bei der Doppelfärbung mit Aurantia und Methylenblau färben sich die Granula gelb, die Kerne blau; der Zelleib bleibt ungefärbt. Diese Doppelfärbung kann mit Vortheil auch mit der Eosintinction verbunden werden. Die Trockenpräparate werden nach der Färbung mit Aurantia, wie sie früher beschrieben wurde, der Einwirkung des Eosinglycerins ausgesetzt, hierauf in Wasser abgespült, um dann mit Methylenblau gefärbt zu werden. An erhitzten Trockenpräparaten sind dann die Erythrocyten gelb, die Kerne blau, die Granula der grobgranulirten Leukocyten purpurroth tingirt.

An Trockenpräparaten, die nach vorausgegangener Einwirkung des Flemming'schen Gemisches mit Safranin gefärbt wurden, ist der Zelleib in einem grauen Tone gehalten, wie der

[1] Über die Färbung der eosinophilen Zellen mit Azoblau, welches den Granula der grobgranulirten Zellen eine gelbrothe Farbe ertheilt. Siehe pag. 65.

Zelleib der feingranulirten Leukocyten bei der gleichen Behandlung. Die Granula bleiben vollkommen ungefärbt. Dieses Verhalten der Granula bestätigt die von Ehrlich durch mehrfache Reactionen gestützte Behauptung, dass die Granula nicht hämoglobinhältig sind. Es wurde früher bei den Erythrocyten erwähnt, dass der Zelleib derselben bei der gleichen Behandlung mit Safranin sich roth färbt.

Die polymorphe Kernfigur, welche oft aus grösseren, rundlichen, plumpen Kernen gebildet ist, zeigt dieselbe deutliche Netzstructur, wie die Kerne der feingranulirten Leukocyten. Dagegen scheint das Netzwerk oft etwas lockerer zu sein.

Diese grobgranulirten Zellen müssen zweifellos von feingranulirten Leukocyten abgeleitet werden (Ehrlich), welche in ihrem Zelleib die grobe Körnelung gebildet haben. Wenigstens sieht man alle Übergänge von feingranulirten Leukocyten, die nur sehr wenige Körnchen im Zelleib enthalten, zu solchen, welche den ganzen Zelleib von der eosinophilen Granulation erfüllt haben. Solche Übergangsformen (allerdings für das menschliche Blut) hat bereits Max Schultze angenommen.

c) Einkernige Leukocyten.

Nach den Erfahrungen, welche über die Structur der Kerne der feingranulirten und grobgranulirten weissen Blutkörperchen mitgetheilt wurden, soll zur Untersuchung des Baues der Kerne der einkernigen Leukocyten übergegangen werden, welche mit Löwit's und Denys Leukoblasten zusammenfallen. Ich überzeugte mich, dass die Frage nach dem Bau der Kerne derselben und der Anordnung der chromatischen Substanz in denselben nur durch die Beobachtung von nach verschiedenen Methoden gewonnenen Präparaten beantwortet werden könne.

Das Bild, welches der Kern der einkernigen Leukocyten ergibt, ist bei der Trockenmethode ein anderes, als an Schnitten bei der Behandlung mit Flemming'schem Gemische, und hier ein anderes, als nach der Behandlung mit der $^1/_6$% Chromsäure.

Die Milzstücke, auf deren Schnitten nach Behandlung mit dem Flemming'schen Säuregemische die Kerne der einkernigen Leukocyten untersucht werden sollten, blieben gewöhnlich 24 Stunden in diesem Gemisch, wurden 4—5 Tage in fliessendem

Wasser gewaschen und kamen dann noch 3—4 Tage in Alkohol. Die Schnitte wurden mit Safranin gefärbt (2 Tage). An solchen Präparaten (Taf. V, Fig. 22, 23, 24, 25, 27) erscheint der Kern der in Rede stehenden Zellen durch einen scharfen Contour abgegrenzt, welcher, wie oft sicher gesehen werden kann, nicht mit Safranin gefärbt ist. Stellenweise ist er durch die Anlagerung chromatischer Klümpchen verdickt, stellenweise liegen feine, punktförmige, chromatische Körnchen an.

Im Innern der Kerne finden sich Haufen und Klumpen stark tingirter chromatischer Substanz, welche keineswegs in der Mehrzahl eine regelmässige, kugelige Gestalt haben, sondern ganz und gar regellos geformte, ungleichmässig im Kerne vertheilte, verschieden grosse Chromatinmassen darstellen.

Oft findet man in kleineren Kernen nur einen einzigen, grossen, unregelmässigen Klumpen, bald mehrere und kleinere Klümpchen, dasselbe Gepräge der Formlosigkeit an sich tragend; diese Klümpchen sind entweder plump und fortsatzlos, oder es stehen mehrere durch dickere oder dünnere oder feinste Brücken chromatischer Substanz in Zusammenhang. Ausserdem sieht man ein ungefärbtes Gerüstwerk im Kerne, von dem der Zusammenhang mit den Chromatinmassen nicht sicher ausgemacht werden kann.

Ein Vergleich dieser Beschreibung mit der, welche Löwit[1] und Denys[2] von ihren Leukoblasten geben, zeigt eine nahe Übereinstimmung.

Löwit selbst bemerkt,[3] dass die von ihm beschriebene[4] Structur der Kerne der Leukoblasten auch an Präparaten hervortritt, die in Flemming'schem Gemische gelegen haben, mit Safranin gefärbt und in geeigneter Weise behandelt worden sind.

Schnitte von mit Chromsäure behandelten Milzstücken sind mehr geeignet für die Ermittlung der Structur der Kerne der einkernigen Leukocyten. Bei der Färbung solcher Schnitte mit Safranin treten, sobald die Entfärbung mit saurem Alkohol nicht zu

[1] M. Löwit, Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen, a. a. O.

[2] J. Denys, a. a. O.

[3] M. Löwit, Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen. S. 11 und 50.

[4] Löwit bediente sich als Fixirflüssigkeit einer mit Pikrinsäure versetzten 1% NaCl-Lösung. A. a. O. S. 6.

lange fortgesetzt wurde, sehr auffallend zweierlei verschieden gefärbte Kerne hervor; glänzend roth und schwach bläulich gefärbte Kerne (s. Taf. I, *a*, *b*; *c*, *d*). Die ersteren gehören den Erythrocyten und den später zu erwähnenden Erythroblasten im Sinne Löwit's und Denys' an, letztere allen Leukocyten, von den kleinsten einkernigen Leukoblasten (Taf. I, *d*) im Sinne Löwit's angefangen bis zu den grössten Formen (Taf. I, *c*), auf welche wir später bei der mitotischen Theilung derselben zurückkommen werden.

Von den Kernen der Erythrocyten und der Erythroblasten (im Sinne Löwit's) wäre noch anzuführen, dass sie bei durchfallendem Licht in der angeführten Weise, bei auffallendem Lichte dagegen glänzend röthlich-orange erscheinen. Es ist schwer, die durch Safranin bewirkte Doppelfärbung der Erythroblasten und Leukoblasten zu erklären. Dass das Safranin bei der Fixirung in den Kernen in dem einen Fall eine chemische Veränderung erleidet, welche in dem anderen Falle fehlt, ist möglich. Aber es ist nicht sicher, dass man diese Annahme machen muss.

Es könnte auch nur ein verschiedener physikalischer Zustand, in welchem das Safranin fixirt wird, die Ursache der verschiedenen Färbung sein. So bemerkte ich, dass eine starke alkoholische Lösung von Safranin, welche noch feste krystallinische Safranintheilchen aufgeschwemmt enthielt, im durchfallenden Licht roth, im auffallenden glänzend orange erscheint, während nach Zusatz von Wasser, wo sich alles Safranin löst und eine wässerig-alkoholische Lösung gebildet wird, diese letztere im durchfallenden Licht unter dem Mikroskope bläulich erscheint.

Sowie die Chromsäure die Kerne der Erythrocyten verändert (Taf. I und Fig. V, Fig. 13), so bringt sie auch eine Veränderung der Kerne der Leukocyten hervor. Die Kerne erscheinen dann als gleichmässig, stark lichtbrechende Körper wie von einer feinen Gerinnung durchsetzt, in welcher sich die deutliche Structur etwas schwerer erkennen lässt. Besonders bei den grösseren Formen dieser Leukocyten treten die Nucleolen deutlich hervor. Auch bei der besten Beleuchtung lässt sich in den Kernen der einkernigen Leukocyten keine solche Anordnung der chromatischen Substanz erkennen, wie sie nach der Behandlung mit dem Flemming'schen Gemische sichtbar wird (s. Taf. I, *c*, *d*).

Beobachtet man die Zellen in Trockenpräparaten im noch ungefärbten Zustande oder in Trockenpräparaten, welche mit Flemming'schem Gemische nachbehandelt und dann mit Safranin gefärbt wurden, so lässt sich eine Anordnung, wie sie die Kerne nach der Behandlung mit Flemming'schem Gemische an Schnitten zeigten, nicht erkennen, sondern, was Löwit bei seiner ursprünglichen Methode der Blutuntersuchung an nicht gewärmten Trockenpräparaten und an frischen Präparaten weisser Blutkörperchen sah. Die chromatische Kernsubstanz ist in Form eines äusserst zarten, nicht vollständig geschlossenen Reticulums angeordnet, das oft nur den Eindruck einer zarten Granulirung hervorruft, und in welches einzelne dichtere Stellen eingestreut sind, die an gefärbten Präparaten dunkler erscheinen, aber selbst mit den besten Systemen (Zeiss $^1/_{12}$ Oel.) keine deutliche Structur erkennen lassen.[1] Diese dichteren Theile stellen Verdickungen des aus ungleich starken Fäden gebildeten Kerngerüstes dar. Ähnliches werden wir bei den Kernen der noch zu beschreibenden theilungsreifen ruhenden Zellen sehen.

Der Zelleib der einkernigen Leukocyten färbt sich in Methylenblau (s. Taf. IV, Fig. 1 u. 2); an mit Flemming'scher Flüssigkeit behandelten und mit Safranin gefärbten Trockenpräparaten erscheint der Zelleib in einem dunklen, bräunlichen Farbentone.

Mit Rücksicht auf die ausgezeichnete Conservirung der karyokinetischen Figuren, auf die später eingegangen werden wird, und die Structur der ruhenden Kerne der anderen Blutzellen, kann der Vermuthung Raum gegeben werden, dass die an Trockenpräparaten gesehene fädige Structur der Kerne der einkernigen weissen Blutkörper, welche der Structur an Chromsäurepräparaten sehr nahe steht, am meisten der ursprünglichen Anordnung der chromatischen Substanz entspricht.

Dass eine Conservirungsflüssigkeit wie jene Flemming's, welche karyokinetische Figuren in der vollendetsten Weise fixirt, sich noch nicht als indifferent gegenüber anders beschaffenen, nicht activen Kernen verhalten könnte, ist gewiss ebenso möglich wie, dass verschiedene Gewebe sich gegen die Einwirkung der-

[1] M. Löwit, Über die Bildung rother und weisser Blutkörperchen. Sep.-Abdr. S. 6, 12, 36. Vergl. W. Flemming, Arch. f. mikr. An. XIII., S. 698 u. XVI, S. 312.

selben Fixirflüssigkeiten nicht gleich verhalten.[1] Tritt durch ein Agens eine nur geringe Quellung ein, so kann das schon eine erhebliche Verklumpung und Verschiebung der ursprünglichen Anordnung der chromatischen Substanz schaffen, wie es die Untersuchung der quellenden Kerne der farbigen Blutkörperchen vom Frosche und Triton zeigte. Indem es ferner nicht ausgemacht ist,[2] ob die ganze Substanz des Kerngerüstes aus Chromatin besteht, vielmehr die Möglichkeit vorhanden ist, dass das „Chromatin“ an die geformte Substanz des Kerns nur gebunden ist, etwa wie das Hämoglobin an die Stromata der Erythrocyten, so wäre es denkbar, dass bei der Behandlung mit solchen Flüssigkeiten, welche, mit den Bestandtheilen des Kernes sich verbindend den Kern durchdringen, ohne eine Veränderung der Anordnung des Chromatins zu bewirken, der Kern in Bezug auf die Lage der chromatischen Substanz vollkommen treu conservirt wird; während solche Flüssigkeiten, welche mit den Bestandtheilen des Kernes nur wenig und schwer verbindbar sind, eine Verschiebung und Verklumpung des das Gerüst durchdringenden, unter dem Einflusse der Flüssigkeit aber von der geformten Substanz sich lösenden Chromatins bewirken.[3] Nimmt man nun noch eine verschieden starke Affinität des Chromatins zu der geformten Substanz an: stärker, während der Karyomitose, bei welcher das Chromatin sicher nur an die Kernfigur gebunden ist; schwächer, während der Kernruhe (wo möglicherweise noch Chromatin in diffuser Form im Kernsafte gelöst sein kann), so würde das verschiedene Verhalten von mitotischen und ruhenden Zellkernen gegenüber derselben Fixirflüssigkeit wohl der Erklärung nicht unzugänglich sein.

---

[1] Vergl. J. Arnold, Arch. f. mikr. An. XXX, S. 213 ff.

[2] Vergl. W. Flemming, Zellsubstanz etc. S. 129.

[3] Vielleicht hat diese Vorstellung der Möglichkeit der Umlagerung chromatischer Substanz unter dem Einflusse verschiedener mit den Bestandtheilen des Kernes in verschiedenem Grade verbindbarer Flüssigkeiten ihrem Wesen nach eine gewisse Ähnlichkeit mit Rindfleisch's Hypothese, welche die innere Verschiebung geformter Substanzen im Zelleibe und Zellkerne als Function der veränderten Adhäsion erklärt, welche zwischen gewissen chemisch verschiedenen Bestandtheilen ihrer Structur besteht. (Eine Hypothese. E. Rindfleisch. Centralblatt f. d. med. Wiss. 1880, Nr. 43).

C. Spindelzellen von v. Recklinghausen.

Eine eigenthümliche Stellung unter den hämoglobinfreien Zellen des Blutes nehmen die zuerst von v. Recklinghausen[1] genauer gewürdigten Spindelzellen (kernhaltige Plättchen, piastrine nucleate [Bizzozero[2]]; hématoblastes [Hayem]) ein. In Bezug auf die Deutung derselben gehen die Ansichten der Beobachter bekanntlich sehr weit auseinander. Von v. Recklinghausen, Golubew,[3] Schklarewsky[4] wurden sie als Vorstufen rother Blutkörperchen angesehen, welche Bedeutung nach Hayem und Vulpian[5] den Blutplättchen der Amphibien zukommt. Bizzozero, Hayem, Eberth und Schimmelbusch[6] erblicken aber eben in diesen Zellen die Analoga der Blutplättchen der mit kernlosen Blutkörperchen versehenen Thiere. Löwit[7] dagegen hält die Spindelzellen für weisse Blutkörperchen, jedoch nicht für eine besondere Art derselben, sondern sie entsprächen nur einer Form derselben, „welche unter besonderen Verhältnissen alle weissen Blutkörperchen des Kaltblüters“ (auch die vielkernigen), „sowie auch die Erythroblasten, falls dieselben sich im kreisenden Blute vorfinden, annehmen können.“[8]

An Trockenpräparaten des circulirenden Blutes und des Milzsaftes, die mit Flemming'schem Gemisch behandelt und mit Safranin gefärbt wurden, sind diese Zellen leicht zu sehen und sicher von den übrigen Zellen des Blutes zu unterscheiden. Ganz

---

[1] v. Recklinghausen, Arch. f. mikr. An. Bd. II, S. 137.

[2] J. Bizzozero, Centralblatt f. d. medic. Wiss. 1882, Nr. 20; Di un nuovo elemento morfol. del sangue e della sua importanza nella trombos nella coagulazione. Milano 1883; Virch. Arch. 90., 1882, S. 261.

[3] A. Golubew, Diese Sitzungsb. LVII., 2. Abth., 1868, April-Heft.

[4] Schklarewsky, Centralblatt f. d. med. Wiss. 1867, S. 865.

[5] A. Vulpian, Compt. rend. 1877, p. 1279.

[6] C. Schimmelbusch, Virch. Arch. 100., 1885, S. 201. — J. C. Eberth u. C. Schimmelbusch, Virch. Arch. 103., 1886, S. 39; 105, 1886, S. 331 u. 456; 108, 1887, S. 359; Die Thrombose nach Versuchen u. Leichenbefunden. Stuttgart 1888.

[7] M. Löwit, Über Neubildung u. Zerfall weisser Blutkörperchen. A. S. 67 u. 68; Arch. f. exper. Path. u. Pharmak. Bd. 24, S. 192; Über Blutplättchen u. Thrombose. Fortschr. d. Med., v. C. Friedländer, 1888, Nr. 10.

[8] Vergl. S. Stricker, a. a. O.

eigenartig ist die Beschaffenheit ihrer Zellsubstanz und die Structur ihres immer einfach vorhandenen Zellkernes.

Der Zelleib, welcher immer sehr zart ist, bald scharf begrenzt erscheint, bald schleierartig zerfliessend sich nur schwer begrenzen lässt, ist nach der Auswaschung der Safraninpräparate mit Alkohol in einem eigenthümlichen Grau erscheinend, ähnlich dem der feingranulirten Leukocyten. An den typisch spindelförmigen Zellen ist der Kern oblong und nimmt den grössten Theil der Zelle ein. Niemals sieht man an den Kernen der Spindelzellen Stadien der Karyomitose; sie zeigen in ihrem Innern (Taf. V, Fig. 37) ein System feiner, stellenweise etwas dickerer, feinzackig begrenzter Stränge als ein feinstes, auch bei der stärksten Vergrösserung (Reichert's hom. Imm. $^1/_{20}$", Ocul. 3) nicht sicher aufzulösendes Netzwerk. Die Stränge und das Netz färben sich in Safranin; bei weniger starken Vergrösserungen sieht man die Substanz zwischen den Strängen in toto leicht roth gefärbt, was nur der Feinheit des Netzes zuzuschreiben ist, während bei starken Vergrösserungen die Kerngrundsubstanz deutlich ungefärbt erscheint. So verhält es sich immer an gut gelungenen Präparaten. Gröbere Anhäufungen von Chromatin in Form von Klumpen sieht man nur, wenn veränderte stark gequollene Kerne vorliegen.

Nicht immer ist an Trockenpräparaten die Form der Zellen die einer Spindel. Es finden sich auch rundliche Formen mit eben so geformten Kernen vor. Bizzozero[1] hat auf die grosse Neigung dieser Zellen miteinander zu verkleben aufmerksam gemacht. Ich habe dieses Verhalten oft beobachtet und es verdient sehr unsere Beachtung.

Derartig vereinigte Zellen, zwei, drei, bis viele, finden sich auch an rasch aus frischem Blute oder Milzpulpe hergestellten Trockenpräparaten vor, in welchen Erythrocyten und Leukocyten wohl erhalten und einzeln liegend sich vorfinden. Es ist oft schwer, die aneinanderliegenden Spindelzellen sicher von einander abzugrenzen, oft ist es gar nicht möglich. Sie legen sich oft mit den Spindelenden aneinander, oft auch mit ihren Breitseiten

[1] J. Bizzozero, Virch. Arch. Bd. 90, 1882, S. 326; G. Bizzozero e A. A. Torre, Sulla produzione dei globuli rossi del sangue. Archiv. per le scienze mediche. Vol. IV., N. 18.

(Taf. V, Fig. 32). Solche Bilder sind nun leicht im Stande, eine Zelltheilung,[1] und zwar eine amitotische (directe)[2] vorzutäuschen. Das ist ganz besonders der Fall, wenn zwei Spindelzellen mit ihren Breitseiten sich verklebt haben und die parallel gelagerten Kerne derselben an den gegenüberliegenden Flächen abgeplattet erscheinen (Taf. V, 36, 38), und man könnte in dieser Anschauung noch bestärkt werden durch Bilder, in welchen die Zellen sich nur theilweise und nicht bis zur Verschmelzung der Randpartien der Zelleiber aneinandergelagert haben (Fig. 33, Taf. V).

Vor einer Verwechslung mit einer amitotischen Theilung von Leukocyten schützt jedoch die leicht zu erkennende Natur der Spindelzellen und der Umstand, dass man in Haufen verklebter Spindelzellen ganz ähnliche Bilder (Taf. V, Fig. 32 u. 40) der Nebeneinanderlagerung zweier Zellen vorfindet wie die eben beschriebenen.

Dass die Spindelzellen nicht Vorstufen der rothen Blutkörperchen vorstellen, kann mit der grössten Sicherheit entschieden werden. Es beweisen dies die an den Spindelzellen beobachteten mikrochemischen Reactionen, die Färbung mit Safranin nach vorausgegangener Behandlung mit dem Chrom-Osmium-Essigsäuregemische, die Vergoldung und die Tinction mit Anilinfarben, welche Behandlungsweise auf's sicherste die Angabe von Bizzozero und Torre[3] bestätiget, dass die Spindelzellen nie hämoglobinhältig sind. Auch die später zu beschreibenden Jugendformen rother Blutkörperchen können manchmal eine Spindelform zeigen.[4] Allein diese können schon durch ihre

---

[1] Vergl. A. Golubew, Über die Erscheinungen, welche elektrische Schläge an den sogenannten farblosen Formbestandtheilen des Blutes hervorbringen. A. a. O.

[2] Möglicherweise stellt die von Löwit (Über die Bildung rother nd weisser Blutkörperchen) Taf. I, Fig. 9 abgebildete Zelle, welche öwit als „in Theilung begriffene weisse Blutzelle" aus d. Milzsaft v. riton crist. bezeichnet, nur eine Verschmelzung zweier Spindelzellen vor. ergl. Fig. 8 u. 9 a. a. O. mit Taf. V, Fig. 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 40.

[3] G. Bizzozero e A. A. Torre, Archivio per le scienze ediche, Vol. IV, N. 18.

[4] W. Flemming, Beiträge zur Kenntniss d. Zelle und ihrer Lebensrscheinungen. Arch. f. mikr. An. XVI, 1879 S. 302; M. Löwit, Über enbildung und Zerfall weisser Blutkörperchen. Sep.-Abdr. S. 67.

Dimensionen von den v. Recklinghausen'schen Spindelzellen unterschieden werden; vor allem haben aber diese Jugendformen der rothen Blutkörperchen einen ganz anders gebauten Kern, als die Spindelzellen.

Die somit scharf zu charakterisirenden Spindelzellen des Amphibienblutes als Analoga der Blutplättchen der Säugethiere zu betrachten, muss als äusserst gewagt bezeichnet werden, so lange man Charaktere und Provenienz der Blutplättchen der Säugethiere nicht besser kennt, als bis jetzt.

Es unterscheiden sich die eigenartigen Recklinghausen'schen Spindelzellen von allen übrigen Zellen des Blutes und es gelingt nicht, einen sicheren Zusammenhang derselben mit den weissen oder rothen Blutkörperchen nachzuweisen. Ich will darum erinnern, dass bereits Golubew[1] auf die grosse Ähnlichkeit zwischen den Spindelelementen der Capillargefässwand und den v. Recklinghausen'schen Spindelzellen hinwies, und dass Ranvier[2] geradezu über sie sagt: „il y a tout lieu de croire que ce sont là des cellules endothéliales de la paroi vasculaire qui sont tombées dans le torrent circulatoire".

D. In Mitose befindliche Zellen.

Die Mitosen wurden sowohl an Schnitten wie an Trockenpräparaten von Milzen frisch gefangener Frösche und Tritonen untersucht. Besonders die letzteren enthielten (Ende April, Mai und anfangs Juni) eine ungeheure Anzahl von Mitosen in der Milz, so dass ich öfter an Milzschnitten bis 17 Mitosen in einem Gesichtsfelde (bei Reichert Obj. 7, Oc. 2) beobachtete. Einen solchen Schnitt zeigt Taf. I. Derselbe wurde farbig dargestellt nach einem Mikrophotogramme, welches Herr Assistent Dr. O. Zoth im Institute anzufertigen die Güte hatte, wofür ich ihm meinen verbindlichsten Dank aussprechen muss. Das Gerüst und die Grenzen der Zellen wurden mit einfachen Contouren angelegt, die Kerne völlig genau so dargestellt, wie sie sich an dem Tinctionspräparate präsentirten.

---

[1] A. Golubew, Arch. f. mikr. An. V, 1869, S. 54.

[2] L. Ranvier, Traité technique d'histologie, p. 192.

Die Mehrzahl der Zelltheilungen befindet sich an den Randpartien der Milz (Taf. I, rechts).

Schnitte, wie den eben beschriebenen, erhielt ich von Milzen, die mit Flemming'schem Gemische oder $^1/_6$% Chromsäure in der schon beschriebenen Weise behandelt und dann mit Safranin gefärbt wurden. Beide genannten Flüssigkeiten conserviren die Kerntheilungsfiguren in sehr guter Weise. Jedoch scheint es, als ob in der letztgenannten Flüssigkeit die Kerntheilungsfiguren leicht gequollen wären. Wenigstens nehmen sich die Kernfiguren an mit Flemming'schem Gemische vorbehandelten Präparaten noch viel zarter aus.

Sehr gut eignen sich die Schnittpräparate von in Chromsäure gehärteten Milzen zur nachträglichen Vergoldung nach Pfitzner.[1] Die Präparate gelingen immer, sind sehr leicht herzustellen und bieten in den schön mit Gold imprägnirten Schleifen der karyokinetischen Figuren sehr schöne und überaus deutliche Bilder dar.

Auch an Trockenpräparaten des Milzsaftes sieht man die Mitosen zahlreich und wohl erhalten. Es kann rasch eine grössere Anzahl von Trockenpräparaten hergestellt werden, welche nach erfolgtem Erhitzen fixirt nach beliebigen Methoden verarbeitet werden können. Die Kerntheilungsfiguren sind in vollendeter Weise conservirt. Ferner erleichtern die Trockenpräparate die richtige Auffassung der Mitosen an Schnitten, an welchen dieselben durch ihre Lage oft schwieriger zu deuten sind.

Die dichte Aneinanderlagerung der Zellen im Schnitte beeinflusst oft die Form der Zelleiber und der Kerntheilungsfiguren und dann sind die letzteren oft nur schwierig in der richtigen Weise aufzulösen. Von dem Drucke der umgebenden Zellen befreit, streben dagegen die mitotischen Zellen sozusagen in ihre Gleichgewichtsfigur zurück. Die Trockenpräparate ermöglichen es so, sich vorerst über den Verlauf der Karyomitose an typischen Objecten orientiren zu können; und ergänzen das an den Schnitten Gesehene in der Weise, wie es etwa Zupfpräparate thun würden.

---

[1] W. Pfitzner: Morph. Jahrb. VII, 1882, S. 289.

Theilungen rother Blutkörperchen wurden zuerst von Remak[1] und Bütschli[2] gesehen. Später beschrieben Theilungen Kölliker[3], Gerlach[4], Rindfleisch[5], deren Bilder gut als Mitosen aufgefasst werden können. Nach der Aufstellung der Lehre von der indirecten Zelltheilung wurden Mitosen (haemoglobinhältiger oder haemoglobinloser Vorstufen) rother Blutkörperchen (beim Kalt- oder Warmblüter) beschrieben von Mayzel[6], Flemming[7], Peremeschko[8], Funke[9], Bizzozero[10], Torre[11], Pfitzner[12], Uskoff[13], Löwit[14], Waldstein[15], Arnold[16], Rabl[17],

---

[1] R. Remak: Med. Vereinszeitung 1841, Nr. 47. Canstatt's Jahresbericht 1841; Müller's Arch. f. Anat., Phys. etc. Jahrg. 1858. S. 178. Cit. nach W. Flemming, Zellsubstanz etc. S. 418. — Über die Zelltheilungen Remak's vrgl. W. Flemming, Zellsubstanz etc. S. 386.

[2] Nach M. Löwit (Über die Bildung rother und weisser Blutkpch. S. 2) finden sich die Angaben und Abbildungen von Bütschli zum Theile in Cl. Bernard, Lecons sur les phénom. de la vie. T. I, p. 306. Paris 1878.

[3] Kölliker: Handb. d. Gewebel. d. Menschen. V. Aufl. Leipzig 1867, S. 637.

[4] J. Gerlach: Handb. d. allgem. u. spec. Gewebelehre d. menschl. Körpers. 2. Aufl. Wien 1860, S. 18 und 55.

[5] E. Rindfleisch: Arch. f. Mikr. An. Bd. XVII, 1880, S. 1 u. 21. Taf. III; vgl. W. Flemming, Zellsubstanz etc. S. 289.

[6] W. Mayzel: Med. Zeitung (polnisch) 1876, Nr. 27: und ferner in Hofmann-Schwalbe's Jahresber. V, 1878, I, S. 36.

[7] W. Flemming: Arch. f. Mikr. An. XVI, 1879, S. 302 (S. 395).

[8] M. Peremeschko: Centralbl. f. d. med. Wiss. 1879, Nr. 38; Biol. Centralbl. I, 1881, Nr. 2.

[9] E. Funke: Centralbl. f. d. med. Wiss. 1880, Nr. 41.

[10] J. Bizzozero: Centralbl. f. d. med. Wiss. 1881, Nr. 8.

[11] J. Bizzozero und A. A. Torre: Centralbl. f. d. med. Wiss. 1882, Nr. 33; Virch. Arch. 95, 1884. SS. 1 u. 26.

[12] W. Pfitzner: Arch. f. mikr. An. XX, 1882, S. 127.

[13] N. Uskoff: Arch. f. mikr. An. XXI, 1882, S. 291.

[14] M. Löwit: a. a. O. 1883.

[15] L. Waldstein: Virch. Arch. Bd. 91, 1883, S. 12.

[16] J. Arnold: Virch. Arch. Bd. 93, 1883, S. 1.

[17] C. Rabl: Morphol. Jahrb. X, 1885.

Phisalix[1], Geelmuyden[2], Boccardi[3], Török[4] u. A. Auch die „certaines formes anormales" der rothen Blutkörperchen, „hématies anormales à noyau profondément modifié" von Pouchet[5] sind jedenfalls, wie Flemming[6] und Phisalix[7] erkannt haben, Karyomitosen, wahrscheinlich Sternform des Mutterkernes und Sternform der Tochterkerne. Dass auch Obrastzow[8] Kerntheilungsfiguren gesehen, aber nicht entsprechend gedeutet hat, hat Flemming[9] gezeigt. Auch die Bilder Fellner's[10] bringen zweifellos gut beobachtete, wenn auch nicht als solche erkannte Karyokinesen.

Eine ausgedehnte und durchgreifende Bedeutung für die Kenntnis der Blutbildung erlangte die indirecte Zelltheilung aber erst, als Löwit die Lehre aufstellte, dass die rothen und die weissen Blutkörperchen zwei getrennten Entwicklungsreihen angehören. Dieser Lehre entsprechend stellte er zunächst die Thatsache hin, dass der Bau der Kerne der rothen Blutkörperchen wesentlich verschieden von dem der Kerne der weissen Blutkörperchen sei. Der Kern der ersteren sollte eine Netzstructur aufweisen, die dem Kerne der letzteren fehlen sollte. Beide Arten von Zellen sollen in ihrer Entwicklung zurückzuführen sein auf Vorstufen, welche, für die rothen ebenso wie für die weissen Blutzellen, frei vom Haemoglobin[11] sein sollten. Diese

---

[1] C. Phisalix: Arch. de zoolog. expér. et génér. v. Lacaze-Duthiers. Deux. sér. III., 1885, S. 369.

[2] H. Chr. Geelmuyden: Virch. Arch. 105, 1886, S. 136.

[3] G. Boccardi: Lavori esegu. nell' istituto fis. di Napoli. Fasc. II, S. 81.

[4] L. Török: Arch. f. mikr. An. XXXII, 1888, S. 603.

[5] G. Pouchet: Journ. de l'anat. et de la phys. par Robin et Pouchet, 1879, S. 9; Taf. III, Fig. 15.

[6] W. Flemming: Zellsubstanz etc. S. 289.

[7] C. Phisalix: a. a. O. S. 447.

[8] Obrastzow: Virch. Arch. 1881, S. 358.

[9] W. Flemming: Zellsubstanz etc. S. 370.

[10] L. Fellner: Wiener medic. Jahrbücher 1880, S. 442, Taf. XXII. Knäuelform der Tochterzellen; 2c, 3a, 3e scheinen Mutterknäuel vorzustellen.)

[11] Die Neubildung der rothen Blutkörperchen mittelst mitotischer Theilung haemoglobinfreier Vorstufen hat bereits Flemming berührt, wie aus dessen „Beiträge zur Kenntnis der Zelle und ihrer Lebenserscheinun-

nannte er Erythroblasten und Leukoblasten.[1] In der Erythroblastenreihe soll die Theilung der Zellen indirect (mitotisch) erfolgen; in der Leukoblastenreihe sollte nach Löwit's ersten Angaben nur amitotische (directe) Zelltheilung vorkommen. Die letztere Anschauung modificirte Löwit später, weil er auch bei der Theilung seiner Leukoblasten nicht blos eine Kernzerschnürung nach Remak's Schema (Holoschisis-Flemming) beobachtete, sondern Differenzirungen der chromatischen Substanz des Kernes bei der Theilung auftreten sah, die er als einfachere Form der indirecten Zelltheilung (divisio indirecta per granula) der indirecten Zelltheilung bei den Erythroblasten (divisio indirecta per fila) gegenüberstellte. Zwischen diesen beiden Zellreihen kommen nach Löwit keine Übergänge vor.

Diese Leukoblasten und Erythroblasten als getrennte Ausgangspunkte zweier Entwicklungsreihen von Zellen acceptirte auch Denys.[2] Obwohl er, im Gegensatze zu Löwit, auch für die Leukoblasten die division cinétique nachweist, findet er trotzdem noch genug Unterschiede[3] zwischen den Leukoblasten und den Erythroblasten, um beide Formen von Blutzellen, die rothen und die weissen, als streng getrennte Reihen hinzustellen.

Gegen diese Lehre liesse sich einwenden, dass beide Reihen von Zellen eine frühe Phase ihrer Entwicklung gemeinsam haben könnten und dass Zellen mit ruhendem Kerne, die nicht von einander unterschieden sind, als gemeinsamer Ausgangspunkt für

---

gen." II. Th. (Arch. f. mikr. An. XVIII, S. 151) entnommen werden kann: „Innerhalb der Blutgefässe sind die Jugendformen rother Blutzellen, die noch kein oder wenig Haemoglobin haben, von farblosen Blutzellen nicht zu unterscheiden. Erstere aber theilen sich, wie ich beschrieb, indirect." (S. 167).

[1] Löwit vermeidet mit Recht, wie es auch Norris (The phys. and path. of the blood, London 1882. Introd. XLIII) und Phisalix (a. a. o.) thun, den Namen „Haematoblasten" zu gebrauchen, weil bis jetzt schon eine Reihe ganz verschiedener Zellen (angef. von L. Malassez: Arch. de phys. norm. et path. Deux. sér. T. neuv. 1er sem. 1882, S. 1) mit diesem Namen belegt wurden. Die Bezeichnungen Leukoblasten und Erythroblasten nimmt auch Denys an.

[2] J. Denys: a. a. O.

[3] Einen übersichtlichen Vergleich der Darstellung der Leukoblasten und Erythroblasten nach Löwit und Denys s. Denys a. a. O. S. 224.

die Entwicklungsreihe sowohl der Erythrocyten als auch der Leukocyten vorhanden sein könnten.

Eine Prüfung dieses Einwurfes habe ich vorzunehmen gesucht, indem ich zuerst untersuchte, ob die Reihe der an den Blutzellen aufzufindenden mitotischen Figuren eine solche ist, dass sie durch die von Löwit beschriebenen und abgebildeten wirklich vollständig erschöpft wird. Es kommen hier namentlich die ersten Phasen des mitotischen Vorganges, die locker und enge gewundene Knäuelform des Mutterkerns, und die ihr zunächst vorausgehenden ruhenden Kerne, welche die Metamorphose in die activen Kerne eingehen können, welche Pfitzner[1] sehr bezeichnend als im Stadium der „Theilungsreife" stehende hingestellt hat, in Betracht.

Das früheste Stadium von Mitosen der Milzzellen präsentiren Zellen (Taf. II, Fig. 2), deren Grösse ziemlich gleich ist und mit der Grösse der ruhenden Zellen, aus welchen sie hervorgehen können, und mit der Grösse der folgenden Theilungsstadien übereinstimmt. (Vgl. Taf. II, Fig. 1, 2 u. d. folg.) Die Form dieser Zellen ist eine mehr oder weniger längliche. Die Zellsubstanz derselben erscheint an mit Flemming'schem Gemische behandelten Trockenpräparaten, die mit Safranin gefärbt und mit Alkohol von überschüssigem Farbstoffe befreit wurden, in einem braunrothen Farbentone (Taf. II, Fig. 2), welcher aufs deutlichste von der Färbung der Zellsubstanz der feinkörnigen Leukocyten, jener der Erythrocyten und auch von der Färbung der Zellsubstanz in späteren Phasen der Mitose, und zwar den auf das lockere Knäuelstadium folgenden Stadien, sich abhebt. (Vgl. Taf. II, Fig. 3 u. d. ff.) Der Zellkörper erscheint homogen, wenigstens ist keine gröbere Granulirung in demselben wahrzunehmen.

Da der gewöhnlich etwas excentrisch liegende Kern sehr gross ist, bildet die Zellsubstanz nur einen schmalen Saum um den Kern.

Die Zellsubstanz erscheint von dem Kerne gewöhnlich durch einen engen, farblosen, nicht überall gleich breiten Hof getrennt. In diesem ein blos optisches Phänomen zu sehen, geht nicht an,

---

[1] W. Pfitzner: Arch. f. mikr. An. XXII, S. 624. (Beiträge zur Lehre vom Bau des Zellkernes und seinen Theilungserscheinungen. S. 616.)

denn manchmal umgibt er nicht den ganzen Kern, ist, wie gesagt, ungleichmässig breit und ändert sich nicht mit der Richtung der einfallenden Beleuchtungsstrahlen. Er ist vielmehr als der Ausdruck einer in der Umgebung des activen Kernes auftretenden Veränderung der Zellsubstanz aufzufassen.

Der Kern zeigt die chromatische Substanz angeordnet in Form eines feinen, in enge, ebenmässige, gleich weit von einander abstehende Windungen gelegten Fadenknäuels, der die Kernmasse gleichmässig erfüllt (Taf. II, Fig. 2). Die Windungen zeigen keine scharfen Knickungen und keine Ungleichheiten der Dicke. Der Kernsaft erscheint vollkommen farblos. Ob im Fadenknäuel Unterbrechungen vorkommen, kann bei der Dünne des Fadenwerkes und der Enge der Windungen nicht sicher entschieden werden. Er dürfte sich jedoch höchst wahrscheinlich kaum anders verhalten als bei gleichwerthigen Kernen anderer Zellarten, wo ein geschlossener, chromatischer Fadenknäuel nachzuweisen ist.

Verbindungen einzelner benachbarter Windungszüge durch Fäden chromatischer Substanz konnten nicht wahrgenommen werden, mögen jedoch an Zellen, deren Kern noch nicht weit genug vom ruhenden Kerne sich entfernt hat, immerhin noch vorkommen.

Stellt man genau auf die grösste Peripherie des Kernes ein, so findet man die farblose Kerngrundsubstanz gegen den hellen, den Kern umgebenden Hof scharf und deutlich abgegrenzt. Veränderung der Einstellung des Mikroskops lässt an Stellen, wo die Fadenschlingen nicht allzu knapp an der Kernwandung liegen, deutlich einen scharf gezeichneten, dünnsten Contour wahrnehmen; der letztere ist der Ausdruck der achromatischen Kernmembran, die überall gleichmässig ohne Unterbrechung den Kern umzieht.

Die Zellen mit der eben beschriebenen Anordnung der chromatischen Substanz des Kernes fasse ich als Stadium des enge gewundenen Mutterknäuels[1] der farblosen Erythroblasten Löwit's auf. Löwit selbst hat aber dieses Stadium nicht beschrieben; was er als „grosse Mutterknäuel (Flemming)

[1] Vergl. W. Flemming: Zellsubstanz, Kern und Zelltheilung, Fig. T, S. 263.

mit eng gewundenen Chromitinmaschen" beschreibt[1] und Taf. II, Fig. 58 abbildet, ist jedenfalls kein eng gewundener Mutterknäuel, wie solche die von mir gesehenen Objecte (vgl. Fig. 2, Taf. II, Fig. 2, Taf. III) erkennen lassen.

Die eigenartige Kernstructur zeigt, dass diese Zellen der karyokinetischen Reihe angehören.

Sie stimmen mit keiner der sonst noch in der Milz vorfindlichen Zellformen überein. Man kann sie nicht mit Erythrocyten verwechseln, oder mit durch Quellung veränderten Erythrocyten. Die ersteren müssten das chromatische Netz des ruhenden Kernes zeigen; in gequollenen Erythrocytenkernen (vgl. Abschnitt *A*, pag. 9 dieser Abh.) könnte man keinen so feinen, scharfgefärbten Fadenknäuel finden. Sie stimmen auch nicht mit den ruhenden Erythroblasten von Löwit und Denys überein, für deren Kerne Löwit und Denys eine netzförmige Anordnung des Chromatins fordern. Sie können aber auch nicht als Leukoblasten im Sinne Löwit's und Denys' aufgefasst werden, weil deren Kerne eine ganz andere Structur besitzen.

Wenn wir nun unsere Zellen mit den von Löwit beschriebenen vergleichen, denen er einen „Mutterknäuel mit eng gewundenen Chromatinmaschen" zuschreibt, so ergeben sich wesentliche Abweichungen. Die Chromatinbänder erscheinen bei Löwit viel dicker und lassen die Bezeichnung eines „feinfadigen" Korbgerüstes mit eng gewundenen Fäden (Flemming) nicht als zutreffend erscheinen. Bei Löwit sind regelmässige Anastomosen der Windungszüge der chromatischen Substanz gezeichnet, was dem Charakter eines wahren Knäuels widerspricht.

Für die von mir beschriebenen Bilder muss ich hervorheben, dass in Übereinstimmung mit den für die Kinese des Kernes anderer Zellarten giltigen Darstellungen, z. B. Flemming's und Retzius'[2], auch für das früheste Stadium der Mitose der in der Milz vorfindlichen sich theilenden Blutzellen ein echter Fadenknäuel existirt, der durch eine Umwandlung aus der Gerüstform ruhender Kerne von Zellen, die wir später beschreiben werden, hervorgeht.

[1] M. Löwit: Über Neubild. u. Zerfall weisser Blutkpch. Sep. Abdr. S. 38.

[2] G. Retzius: Studien über die Zellentheilung, Biolog. Untersuchungen. Jahrg. 1881, S. 109.

Das nächste Stadium der mitotischen Veränderung unserer Zellen ist das mit der lockeren Knäuelform (Korbform) des Mutterkernes (Flemming's; Taf. II, Fig. 3). Die Grösse der Zellen stimmt in diesem Stadium mit der Grösse der Zellen in der Phase des eng gewundenen Knäuels (Taf. II, Fig. 2) überein. In Bezug auf die Zellsubstanz im Stadium des lockeren Knäuels sei das Folgende bemerkt. Sie erscheint an Trockenpräparaten, die mit Flemming'schem Gemische nachbehandelt, mit Safranin gefärbt und mit Alkohol gut ausgezogen wurden, röthlich gefärbt, doch ist diesem Roth bei den verschiedenen Zellen bald mehr, bald weniger Braun beigemischt (Taf. II, Fig. 3); dadurch kann einerseits eine fast so dunkle Färbung wie im engen Knäuelstadium, anderseits eine fast so helle wie bei den späteren Phasen der Mitose zu Stande kommen, ein Befund, welcher die nahe Zusammengehörigkeit der beschriebenen Stadien der Mitose (Fig. 2 und 3, Taf. II) zeigt.

Der Kern mit der lockeren Knäuelform ist gegen den Zellleib, wie es scheint, durch eine achromatische Membran begrenzt. Der Kernsaft ist vollkommen farblos, die chromatischen Schleifen erscheinen dicker als beim eng gewundenen Knäuel; die Dicke der Fäden des lockeren Knäuels ist ungefähr die Dicke der Schleifen chromatischer Substanz in den noch zu beschreibenden nachfolgenden Phasen der Mitose. Nucleolen, Verdickungen und quere Verbindungen der Windungszüge des Knäuels fehlen vollständig.

Ist der eng gewundene Knäuel vorhanden, so erscheint der mit Safranin gefärbte Kern in seiner Masse nicht so gleichmässig und satt roth gefärbt, als wenn das Stadium des lockeren Knäuels vorhanden ist. Es kommt dies eben davon her, dass der eine aus dünneren, der andere aus dickeren Fasern chromatischer Substanz bestehende Windungszüge darbietet. Dieser Unterschied des Ansehens erhält sich auch dann noch, wenn die Kernfäden gequollen und in ihrem Verhältniss zu einander verschoben zur Anschauung gelangen.

Es ereignet sich nämlich ganz ebenso, wie wir es bei den Erythrocyten beschrieben haben, auch an den beschriebenen Stadien der mitotischen Zellen, dass sie, wenn der Milzsaft nicht rasch und völlig frisch im Trockenpräparate fixirt wird, im ge-

quollenen Zustande zur Beobachtung gelangen. In diesem Falle kann die Auflösung der Kernstructur Schwierigkeiten machen. Auch hier kann sich die chromatische Substanz zu mehr unregelmässigen, den ursprünglichen Charakter des von scharf begrenzten, gleich dicken Balkenwindungen durchzogenen Kernes verwischenden Chromatinklumpen zusammenschieben, welche sich aber nicht frei im Innern des Kernes befinden, sondern ungleichmässig dicke, strangartige Formen darstellen, damit noch auf ihr Entstehen aus den nebeneinander laufenden Windungsreihen hinweisend. Auch hier nimmt, je mehr die Quellung vorgeschritten ist, die Intensität der Färbung ab.

Dem Gesagten zufolge ist auch der Umstand, dass an den Schnitten der Milz die enge und lockere Knäuelform des Kernes der kinetischen Zellen nicht in der Regelmässigkeit und Schönheit gesehen wird, wie an gut gelungenen Trockenpräparaten, gut verständlich. Die Ursache ist in der Wirkung der Fixirflüssigkeiten zu suchen, welche die Kerne, während sie im Stadium der Knäuelform stehen, in der gleichen Weise verändern, wie die Kerne der weissen Blutkörperchen, also eine ähnliche Umlagerung der ursprünglichen Anordnung des Chromatins bewirken, wie sie bei den einkernigen Leukocyten genauer beschrieben wurde. Die Fixirflüssigkeiten, welche wohl vorzüglich im Stande sind, die mit der weiter vorgeschrittenen Kernmetamorphose mehr differenzirten Schleifen zu conserviren, sind in diesem Falle nicht geeignet, die Structur der Knäuelform naturtreu zu erhalten. Zweifellos sind die Schwierigkeiten der treuen Conservirung der Knäuelform überhaupt die Ursache, dass diese Phase auch bei anderen Zellarten am spätesten richtig beobachtet wurde. Jedenfalls sind die späteren Theilungsfiguren viel widerstandsfähiger. Auch an guten Trockenpräparaten sieht man nahezu nie stärker veränderte Mitosen in späteren Phasen; häufig sind dagegen auch hier die Knäuelformen verändert.

Es soll hier an die Darstellung Flemming's erinnert werden, der den Kern in den Anfangsstadien der Karyokinese in der Gesammtform des ruhenden Kernes noch erhalten sieht.[1] Das Erhaltenbleiben der Form und Grösse in den Anfangs-

[1] W. Flemming: Zellsubstanz etc. S. 212.

stadien der activen Kerne erlaubt aber möglicherweise, über die Beschaffenheit und Zusammensetzung der Kerne schliessen zu dürfen, dass sie sich in Bezug auf Quellung und Veränderung durch Fixirflüssigkeiten ähnlich verhalten wie die ruhenden Kerne, welche von Fixirflüssigkeiten in Bezug auf die Anordnung der chromatischen Substanz erheblich verändert werden können. Dagegen werden die späteren Phasen der fadigen Kerndifferenzirung, sobald einmal die Form des ruhenden Kernes verlassen wurde, gut conservirt. Es wäre somit der Vermuthung Raum zu geben, dass das Missverhältnis der Knäuelformen an Trockenpräparaten und Schnitten desselben Objectes dem Einflusse der Fixirflüssigkeiten zuzuschreiben ist, welche eben nur die Anfangsphasen der activen Blutzellen in der gekennzeichneten Weise verändern.

Die enge und lockere Knäuelform des Kerns, die wir beschrieben haben, stimmt mit den gleichen Phasen indirecter Zelltheilung anderer Zellarten, wie sie insbesondere von Flemming und Retzius[1] beschrieben wurden, völlig überein. Dies ist wichtig, weil wir sie successive hervorgehen sehen werden aus Zellen mit ruhenden Kernen, welche der Reihe der Leukocyten zugerechnet werden müssen.

Mit dem von uns beschriebenen, lockeren Knäuelstadium stimmt die Fig. 12, Tafel I der ersten Mittheilung Löwit's[2] überein, welche er als grosse (farblose) Bildungszellen auffasst, und als „grosse Knäuelformen mit den scharfen winkligen Knickungen" in seine „locker gewundenen Knäuelformen mit den längeren Windungsabständen"[3] übergehen lässt. Vor diesem Stadium liegt unser früher beschriebenes, enges Knäuelstadium, welches, wie schon gesagt, in Löwit's Reihe fehlt, nachdem wir den in Löwit's zweiter Mittheilung angeführten „Mutterknäuel mit eng gewundenen Chromatinmaschen" nicht als mit dem von uns als erstes Stadium der Mitose beschriebenen eng gewundenen Knäuel übereinstimmend anerkennen konnten.

---

[1] G. Retzius: Studien über die Zellentheilung. Biologische Untersuchungen. Jahrg. 1881, S. 109.

[2] M. Löwit: Über die Bildung rother und weisser Blutkpch. a. a. O.

[3] M. Löwit: a. a. O. S. A. S. 24.

Für die richtige Deutung der zuletzt beschriebenen Phase spricht eine mit den Erfahrungen bei anderen Zellarten übereinstimmende Erscheinung; es ist dies das Verhalten des Zelleibes gegenüber dem Kerne. Der Kern ist von einem hellen Hofe umgeben, der dem beim eng gewundenen Knäuel beschriebenen ähnlich ist. Über diesen Hof möchte ich noch einige Bemerkungen machen.

Er ist am deutlichsten ausgesprochen um den lockeren Knäuel (Taf. II, Fig. 3); weniger ausgedehnt ist er um den eng gewundenen Knäuel (Taf. II, Fig. 2; Taf. III, Fig. 2); um den ruhenden Kern ist er, wie wir später sehen werden, in der Regel nicht vorhanden (Taf. II, Fig. 1); aber in einzelnen Fällen können um ruhende Kerne Übergänge von nur stellenweise sichtbaren bis nahezu den grössten Theil der Kernperipherie einnehmenden, hellen Zonen gesehen werden (Taf. III, Fig. 1 und 3). Weder die feingranulirten Leukocyten, noch die Leukoblasten und Erythroblasten im Sinne Löwit's und Denys' (vgl. unsere Taf. V, Fig. 22, 23, 24, 25, 27 [Leukoblasten] und Fig. 14—19, Taf. V [Erythroblasten]), noch die Erythrocyten (Taf. IV, Fig. 5, Taf. IV, Fig. 1, 2) besitzen derartige Höfe um die Kerne.

Man sieht diese Höfe nicht nur an mit Flemming'schem Gemische nachbehandelten Trockenpräparaten, sondern auch, wie wir später sehen werden, an mit Anilinfarben behandelten erhitzten Trockenpräparaten, die vor der Färbung mit keiner Fixirflüssigkeit behandelt wurden.

Wollte man nun annehmen, dass in diesen hellen Höfen[1] eine Schrumpfwirkung, hervorgerufen durch die Trockenmethode oder durch das Erhitzen, in die Erscheinung träte, so würde ihr regelmässiges Auftreten an bestimmten, in Mitose befindlichen Zellen, verglichen mit dem constanten Fehlen an den früher angeführten Zellen, doch als eine mit der Mitose einhergehende molekulare Veränderung der Zellsubstanz um den Kern angesehen werden müssen, da man sonst nicht verstehen würde, warum sie eben an anderen Zellen bei ganz gleicher Behandlungsweise derselben immer fehlt.

---

[1] Vergl. W. Flemming: Zellsubstanz etc. S. 208.

Bei der Beschreibung der Stadien des enge und locker gewundenen Knäuels wurde erwähnt, dass die Zellsubstanz eine mehr oder weniger deutlich ins Braune ziehende Farbe besitzt und es wurde auch schon angeführt, dass diese Farbe in späteren Phasen der Mitose fast gänzlich fehlt; dagegen kommt sie, wie wir sehen werden, an den später zu beschreibenden Zellen mit ruhendem Kerne vor (vgl. vorläufig Fig. 1, Taf. II). Man könnte nun etwa daraus gerade schliessen wollen, dass diese Zellen nicht, wie wir glauben, den Anfang einer bestimmten mitotischen Reihe bilden, allein dagegen ist zu bemerken, dass mit dem Fortschreiten der Mitose eben auch Veränderungen der Zellsubstanz auftreten, wie das ja schon Flemming[1] allgemein nachgewiesen hat und wofür auch die Anpassung der Form des Zellleibes an die Form der Kerntheilungsfigur spricht. Die von Löwit[2] angeführte verschiedene Anordnung der Körnelung in den Zelleibern der activen Erythroblasten habe ich nicht[3] bestätigen können, weil ich solche Körnchen weder in den verschieden behandelten Schnitt-, noch Trockenpräparaten nachweisen konnte.

Eines möchte ich noch bemerken. Die erwähnte Beimischung von Braun ist bei derselben Phase nicht immer die gleiche. Schon beim enggewundenen Knäuel findet man, wenn auch selten, solche Zellen, welche nur einen schwach ins Bräunliche spielenden Farbenton aufweisen; im Stadium des lockeren Knäuels sind dann dem entsprechend Zellen mit einer nicht viel mehr von den folgenden Phasen unterscheidbaren Färbung zu sehen, während anderseits lockere Knäuelformen mit noch starker Braunfärbung der Zellsubstanz beobachtet werden können, was darauf hinweist, dass die stofflichen Veränderungen im Zelleibe sich nicht immer mit derselben Geschwindigkeit abspielen. Wir werden übrigens gleich später über diese Vorgänge unter Anwendung von verschiedenen Tinctionsmitteln noch weitere Aufschlüsse erhalten. Jetzt gehe ich an die Beschreibung der dem lockeren Knäuel folgenden Theilungsphasen, wobei ich mich aber auf eine kurze

---

[1] W. Flemming: Zellsubstanz etc. S. 206 u. 207.

[2] M. Löwit: Über die Bildung rother u. weisser Blutkpch. Sep. Abdr. S. 22.

[3] Vergl. L. Török: a. a. O. S. 612.

Anführung beschränken will, da die meisten Bilder besonders von Löwit[1] und Török[2] bereits beschrieben wurden und, wie Flemming[3] zeigen konnte, die Kerntheilungsfigur die sonstigen wesentlichen Phasen durchläuft.

Ich will noch bemerken, dass an den Trockenpräparaten, die nach Behandlung mit dem Flemming'schen Gemische mit Safranin tingirt wurden, die Färbung der kinetischen Zellen (von dem Stadium an, das Fig. 4, Taf. I wiedergibt), nicht die gleiche ist, wie sie die Erythrocyten annehmen. Beide sind zart roth gefärbt. Letztere sind jedoch rein roth gefärbt, während bei ersteren der Ton leicht gegen bräunlich oder licht grau[4] abweicht.[5]

Die Stadien des enge und des locker gewundenen Mutterknäuels haben wir bereits kennen gelernt (Taf. II, Fig. 2 und 3, Taf. III, Fig. 2). Das Stadium der Segmentirung des Mutterknäuels bringt Taf. III, Fig. 4. Die Zelle stammt aus einem Trockenpräparate des Milzsaftes vom Triton, welches nach Chromsäurebehandlung vergoldet wurde.

Die Zelle, welche in Fig. 5, Taf. III, wiedergegeben ist, stammt aus einem Schnitte der mit Chromsäure behandelten Milz vom Triton. Die Ähnlichkeit der Anordnung der Schleifen mit der Anordnung derselben in den dichten Knäueln nach Rabl[6] ist augenfällig. Doch habe ich nach der genauesten Untersuchung dieser Zelle keine Kernmembran finden können, welche im Stadium des dichten Knäuels nach Rabl vorhanden[7] ist. Bei dieser Gelegenheit möchte ich an die Anschauung Löwit's erinnern, welcher in ähnlichen Zellen ein allerdings sehr frühes Stadium der Karyomitose sieht, das aber doch bereits dem Sta-

---

[1] M. Löwit: a. a. O.

[2] L. Török: a. a. O.

[3] W. Flemming: Arch. f. mikr. An. XVI, 1879, S. 397; Zellsubstanz etc. S. 262. — Vgl. W. Pfitzner: Arch. f. mikr. An. XX, S. 138.

[4] Vgl. L. Török: a. a. O. S. 609.

[5] In den Abbildungen nicht ausgedrückt.

[6] C. Rabl: Über Zelltheilung: Morphol. Jahrbuch. Bd. X, 1885, S. 214 ff.

[7] C. Rabl: a. a. O. S. 228.

dium des Mutterknäuels und speciell der Segmentirung desselben in einzelne Fadenabschnitte nachfolgt.[1]

Einige Worte wären über eine eigenthümliche, typisch wiederkehrende Anordnung der Schleifen am Platze, welche stets nach der Segmentirung des Mutterknäuels in Längsabschnitte eintritt und den Übergang in die Sternform vermittelt. Der Form wegen kann sie als die Kranzform bezeichnet werden (Taf. I, *i*, *o*, *g*; Taf. II, Fig. 6, 7; Taf. III, Fig. 8 und 9).

Dieses Stadium scheint stets nach vollendeter Segmentirung des Mutterknäuels aufzutreten, kann daher nicht als Knäuelform mit fadenfreier Mitte oder als Sternform mit noch unvollständiger Segmentirung aufgefasst werden. Diese Kerntheilungsfiguren habe ich ungemein zahlreich gesehen, sowohl an Schnitten, wie an Trockenpräparaten.

Den Übergang der segmentirten Knäuel zu den Kranzformen stellen sichtlich jene Zellen dar, welche Fig. 4 und 5, Taf. II, und Fig. 6 und 7, Taf. III, wiedergeben.

Fig. *l*, *k*, *p*, Taf. I, Fig. 8, Taf. II, Fig. 10, Taf. III, bringen die Sternform des Mutterkernes. Die letztgenannte Zelle stammt aus einem Schnitte der mit dem Flemming'schen Gemische behandelten Milz vom Triton. In Fig. 8, Taf. II (aus einem Trockenpräparate, Milzsaft, Frosch) sind die benachbarten Doppelfäden wahrscheinlich verklebt, wie in Taf. I, *f*. Dasselbe ist auch bei dem in Fig. 11, Taf. III, wiedergegebenen Muttersterne (Chromsäure, Schnitt) der Fall, welcher hier von der Kante gesehen wird. Eine ähnliche Zelle wie Fig. 11, Taf. III, bringt Taf. I, *n*. Die folgenden Stadien der Metakinese stellen Fig. 9, 10, 11, 12, Taf. II, und Fig. 12, 13, Taf. III, dar. Besonders die Fig. 12, Taf. II, und Fig. 13, Taf. III bieten einiges Interesse, da sie die typische, regelrechte Endform der Metakinese der Blutzellen, ziemlich genau entsprechend der Darstellung, welche Flemming für das gleiche Stadium bei anderen Zellarten gibt, zur Ansicht bringen.

Das Auseinanderweichen der Kernfigur, den Anfang der Tochtersternform bringen Taf. I *q*, *r* und Fig. 14 und 15, Taf. III; ihnen folgt als späteres Stadium Taf. I, *h*, *m* und Fig. 13, Taf. II.

---

[1] M. Löwit: Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen. Sep. Abdr. S. 39.

Während des Diasterstadiums kann bereits die Zelltheilung stattfinden, so dass man, wie bereits Löwit[1] und Török[2] angeben, öfter solitäre Tochtersternfiguren antrifft.

Die Knäuelform der Tochterkerne ist an Fig. 14 und 15, Taf. II, und Fig. 16, Taf. III, ersichtlich. Letztere Zelle wurde aus dem Grunde gezeichnet, weil sie leicht mit jenen sehr selten gesehenen fertigen Erythrocyten verwechselt werden könnte, welche zwei Kerne enthalten, deren Bau genau der der übrigen Erythrocyten ist. Vor Verwechslung schützt die deutlich erkennbare Kernstructur. Erythrocyten mit zwei Kernen müssen wohl auf eine „unvollständige oder verkrüppelte Zelltheilung“[3] geschoben werden, bei welcher die Theilung der Zelle ausgeblieben ist, die Zelle aber rothen Blutfarbstoff in sich bildete und zur Zellform des fertigen, nicht mehr theilungsfähigen Erythrocyten sich fortentwickelte.

Von einer achromatischen Figur habe ich mich an meinen Präparaten nicht selbst überzeugen können. Das Vorhandensein von Kernspindeln kann aber nach mehrfachen Beobachtungen (Pfitzner[4], Löwit[5], Rabl[6], Török[7]) kaum bezweifelt werden. Die Darstellung derselben scheint aber besonders schwer und nur unter ganz besonderen Bedingungen möglich zu sein.

Bemerkenswerth ist die an Schnitten auffallend regelmässig auftretende Erscheinung, dass die an einer bestimmten Stelle vorfindlichen Karyokinesen meist in der gleichen Phase oder in sehr nahe stehenden Phasen der Kernmetamorphose sich befinden. (S. Tafel I.) Diese Erscheinung würde, ebenso wie die stellenweise grössere Anhäufung von Kerntheilungen

---

[1] M. Löwit: Über die Bildung rother und weisser Blutkpch. S. A. S. 24.

[2] L. Török: a. a. O. S. 612.

[3] W. Flemming: Über das Verhalten des Kernes bei der Zelltheilung und über die Bedeutung mehrkerniger Zellen. Virch. Arch. 1879, Bd. 77, S. 1 (S. 11).

[4] W. Pfitzner: Arch. f. mikr. An. Bd. XX, S. 138.

[5] M. Löwit: Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkpch. S. A. S. 39.

[6] C. Rabl: Morphol. Jahrb. Bd. X, Taf. X, Fig. 13; S. 263.

[7] L. Török: a. a. O. S. 612.

auf eine die Zellen eines Bezirkes gleichzeitig beeinflussende Anregung zur Zelltheilung hinweisen.

In der vorausgehenden Untersuchung wurde bei dem Studium der in Mitose begriffenen Zellen hauptsächlich nach dem Vorgange Flemming's auf die im Kern sich abspielenden Vorgänge geachtet. Ich habe mich aber im Verlauf der Untersuchungen überzeugt, dass es sehr wichtig ist, diese Untersuchungen noch mittelst anderer Methoden zu wiederholen, und zwar solcher, die vorzugsweise darauf ausgehen, die Zellsubstanz mit gewissen Färbemitteln zu behandeln. Gerade durch diese gelingt es, die Art des Theilungsvorganges, durch welchen neue Blutzellen im Organismus entstehen, genauer festzustellen. Mit Hilfe der Färbemethoden können substanzielle Veränderungen der Zellsubstanz während des Theilungsvorganges der Zellen aufgedeckt werden, welche auf die Herkunft und Entwicklung der Zellen ein helleres Licht werfen und welche man durch die morphologischen Untersuchungen der Kerne allein nicht zu ermitteln im Stande ist. Gerade für diese Untersuchung verwendete ich anfangs die Trockenmethode, von der ich mich bald überzeugte, dass sie auch die Structur der Kerne in völlig brauchbarer Weise erhält.

Um die von mir gebrauchten Färbeflüssigkeiten anwenden zu können, ist es aber nothwendig, die Trockenpräparate vorhergehend auf beiläufig 125°C. während zweier Stunden allmählich zu erhitzen. Bei also behandelten Präparaten entfernen die Färbemittel nicht mehr den rothen Blutfarbestoff aus den Zellen und verändern dieselben auch nicht mehr die Anordnung der chromatischen Substanz in den karyomitotischen Figuren.

Eine Einwirkung des Flemming'schen Gemisches oder von Chromsäure darf der Färbung in diesen Fällen nicht vorausgehen[1]; beide verändern die chemischen Eigenschaften der Zellen (wirken oxydirend [Ehrlich[2], Dekhuyzen[3]]); sie setzen die „Acidophilie" herab und erhöhen die „Basophilie."

---

[1] Aus diesem Grunde kann auch D. Biondi's Methode (Neue Methode der mikrosk. Untersuchung des Blutes. Arch. f. mikr. An. XXXI, 1888, S. 103 ff.) bei diesen Untersuchungen nicht angewendet werden.

[2] P. Ehrlich, Arch. f. Anat. u. Phys., phys. Abth. 1879, S. 572.

[3] M. C. Dekhuyzen: Über die Tinction. Med. Centralbl. Nr. 51 und 52.

Ich bediente mich fast ausschliesslich einer Doppelfärbung mit Aurantia und Methylenblau. Ich fand, dass die zweckmässigste Anwendungsweise eine concentrirte alkoholische Lösung ist, wie sich auch Löwit derselben bediente. Sie ertheilt der Zellsubstanz der Erythrocyten, wie wir schon angeführt haben, einen durchsichtigen, rein gelben Farbenton (Taf. IV, Fig. 5), während die wässrige oder glycerinige Lösung desselben Farbestoffes eine mehr dunkle, orange-rothe Färbung hervorruft. Über ihr Verhalten zur Zellsubstanz der mitotischen Zellen werden wir sogleich das Nähere beibringen.

Die nachträgliche Färbung, namentlich der chromatischen Schleifen der Kerntheilungsfiguren, mit einer starken Lösung von Methylenblau in Wasser gelingt vortrefflich. Um Dauerpräparate zu erhalten, ist das Verfahren kurz angeführt folgendes: Färbung mit concentrirter alkoholischer Lösung von Aurantia, Abspülen der überschüssigen, nicht fester gebundenen Farbstoffes mit Alkohol, nach Abfliessen und Verdunstung desselben Tinction mit der Methylenblaulösung, Abspülen mit Wasser, Trocknen an der Luft, Einschluss in einer Lösung von Damarharz in Xylol.

Wir haben schon angeführt, dass der Zelleib der feingranulirten Leukocyten und der eosinophilen Zellen an guten Präparaten bei dem beschriebenen Färbeverfahren ungefärbt bleibt und ebenso, dass der Zelleib der einkernigen Leukocyten rein blau gefärbt erscheint (Taf. IV, 1 und 2). In eigenthümlicher, durchaus constanter Weise treten die Zelleiber kinetischer Zellen hervor. Bei diesen ist der Zellkörper in einem von der Färbung aller übrigen Blutzellen abweichenden, dunkelgrünen Tone gefärbt (Taf. IV, Fig. 9—17). Dieser Farbenton ist den Zelleibern der activen Zellen eigen vom Stadium der Segmentirung des Mutterknäuels an durch alle folgenden Phasen der Karyomitose bis zu den ebenso gefärbten Tochterzellen. Von den mitotischen Blutzellen nach der Doppelfärbung des Trockenpräparates mit Aurantia und Methylenblau, die auf der Taf. IV wiedergegeben sind, stellt Fig. 7 ein eng gewundenes Knäuelstadium dar (entsprechend Taf. II, Fig. 2); Fig. 8, Taf. IV, ist ein lockerer Knäuel (entsprechend Fig. 3, Taf. II). Fig. 9, Taf. IV, stellt jenes Stadium dar, welches früher, der regelmässig wiederkehrenden Anordnung der chromatischen Schleifen zufolge, als Kranzform bezeichnet wurde.

Fig. 10 ist eine Sternform, bei welcher die Schleifen etwas verklebt erscheinen. Dasselbe ist bei der Metakinese, Fig. 11, der Fall. Fig. 12 repräsentirt die Sternform der Tochterkerne, die folgenden Fig. 13 und 14 sind Tochterknäuel, in welchem Stadium gewöhnlich die Zelltheilung erfolgt, wie Fig. 15, 16 und 17 zeigen.

Färbt man die Trockenpräparate mit Methylenblau allein, dann erscheinen die beiden Knäuelstadien tief blau gefärbt. Vom segmentirten Mutterknäuel an erscheinen die mitotischen Zellen heller blau, jedoch in allen Stadien dann von gleichmässiger Färbung. Daraus ist zu entnehmen, dass diese letzteren Stadien leicht das Methylenblau und bei der genannten Doppelfärbung auch etwas Aurantia fixiren. Dies ist auch der Fall, wenn in diesen Zellen kein Haemoglobin vorhanden ist.

Auf diese Farbenreactionen werden wir später mit Beziehung auf die noch zu besprechenden theilungsreifen ruhenden Zellen, welche sich in die kinetischen Zellen umsetzen, im Zusammenhange noch einmal zurückkommen. Einige Worte muss ich der Frage widmen, ob die in Mitose begriffenen Zellen haemoglobinhältig sind oder nicht. Dass reife rothe Blutkörperchen sich theilen, habe ich nie gesehen und kann ebensowenig wie Löwit[1] die Reihe der mitotischen Zellen von den fertigen rothen Blutzellen ableiten.

Ich muss Löwit und Denys beistimmen, dass die Theilungsreihen von besonderen Bildungszellen ihren Ausgang nehmen. Beide Untersucher haben aber auch bei diesen Zellen einen Haemoglobingehalt gesehen noch ehe diese Zellen sich in Erythrocyten umgewandelt hatten.

An Milzen von Fröschen und Tritonen, welche in Flemming'schem Gemische gelegen hatten, welches das Haemoglobin an die Zellstromata bindet, findet man neben mehr oder weniger haemoglobinhältigen, mitotischen Zellen auch solche, denen, wie ganz sicher erhoben werden kann, jegliche Spur einer Haemoglobinfärbung fehlt.

---

[1] M. Löwit: Über die Bildung rother und weisser Blutkpch. S. A. S. 26.

E. Die theilungsreifen ruhenden Zellen.

Bei der Durchsicht der Zellen des Milzsaftes an Trockenpräparaten findet man Zellen, deren Grösse jener der mitotischen gleichkommt, deren Kerne aber nicht die eigenthümliche, bei der Kinese des Kernes auftretende regelmässige Anordnung der chromatischen Substanz aufweisen, weder einen unterbrechungslosen Fadenknäuel, noch die späteren regelmässig geordneten Chromatinschleifen. Der Zelleib dieser Zellen ist in einem ähnlich bräunlichen Farbentone gefärbt, wie er bereits für das Stadium der Knäuelform des Mutterkerns beschrieben wurde. Der Kern, der den grössten Theil der Zelle inne hat, so dass der Zellkörper auf eine schmale Zone beschränkt ist, ist so ziemlich von der Grösse der Kernfigur der Knäuelform und liegt gewöhnlich excentrisch (Taf. II, Fig. 1, Taf. III, Fig. 1 3 [Trockenpräparate]; Taf. I c [Schnitt nach Chromsäurebehandlung]).

Die anscheinend von einer dünnen Membran eingeschlossenen Kerne haben gewöhnlich keine Höfe um sich. Ist eine Andeutung der letzteren vorhanden, so ist das nur bald an grösseren, bald an kleineren Partien des Umfanges, nicht aber im ganzen Umfange des Kernes der Fall.

Der Kern ist ungemein dicht von einem Systeme theilweise gewiss zusammenhangloser, feiner und feinster, oft verästelter, ungleich langer und verschieden dicker, chromatischer Fäserchen durchzogen. Diese sind nicht von gleichbleibendem Querschnitte, sondern verbreitern oder verschmächtigen sich abwechselnd. Bei der grossen Dünnheit des grössten Theiles der Fäserchen ist es schwer, dieselben genau zu verfolgen; jedenfalls aber stösst man auf deutliche Unterbrechungen zwischen den Fäserchen. In dem Kerninnern befinden sich stärker gefärbt als die Fäserchen unregelmässige, nicht immer ganz scharf begrenzte Verdickungen und besonders bei Behandlung mit Chromsäure deutlich hervortretende Nucleolen (s. Taf. I, *c*).

Man muss in diesen Zellen, deren Kern in Bezug auf seine Structur mit der Darstellung, welche Flemming von ruhenden Kernen gibt, übereinstimmt, Zellen erkennen, von welchen die Reihe der mitotischen Zellen ihren Ausgang nehmen kann; ich möchte sie deshalb, um einen sehr bezeichnenden Ausdruck

Pfitzner's[1] zu wiederholen, als Zellen bezeichnen, welche das Stadium der Theilungsreife erreicht haben. Die mit der Grösse der mitotischen Zellen übereinstimmende Grösse dieser Zellen, ihre Kernstructur, die Beschaffenheit der Zellsubstanz weisen den besprochenen Zellen diesen Platz an.

Diese Anschauung erfordert eine sehr genaue Prüfung, denn Löwit lässt die karyomitotische Reihe der Blutzellen nur von den Erythroblasten ausgehen, d. i. den durch indirecte Theilung gebildeten Tochterzellen derselben Reihe, während unsere theilungsreifen Zellen noch in die Reihe der Leukocyten zu stellende Gebilde darstellen.

Unsere Zellen stimmen nicht überein mit der Darstellung, welche Löwit[2] und Denys von ihren Leukoblasten geben und ebenso wenig mit der der Erythroblasten. Das geht sofort hervor aus der Form und Grösse der Zellen, welche mit der Grösse der in Mitose begriffenen übereinstimmt; ihren Kernen fehlt das Netzwerk, wie es bei den Kernen der Erythroblasten im Sinne Löwit's und Denys' vorhanden sein müsste. Auch die dünnen Fäserchen im Kerne weichen von den dickeren Bälkchen des Netzwerkes der Erythroblastenkerne bedeutend ab. Auch enthalten die Erythoblastenkerne nach Löwit keine Kernkörperchen. Die Beschreibung, welche Löwit von den Kernen der Leukoblasten gibt, passt aber auch nicht auf unsere Kerne, denen die klumpigen Chromatinmassen fehlen.

Der Einwurf, dass etwa nur schlecht erhaltene oder schlecht gefärbte Knäuelformen vorliegen, ist leicht zu beseitigen, weil in denselben Präparaten neben unseren Zellen vollkommen scharf gefärbte, deutliche Knäuel enthaltende Zellen vorkommen.

Es ist von Interesse, anzuführen, dass Denys[3], welcher, der Darstellung von Löwit folgend, zwei vollständig getrennte Zellreihen: die Reihe der weissen und die der rothen Blutkörperchen, annimmt, im Knochenmarke der Vögel Zellen gesehen hat, die mit den in Rede stehenden, theilungsreifen Zellen dem Wesen nach übereinzustimmen scheinen. Er spricht von einer fadenförmigen

---

[1] W. Pfitzner: Arch. f. mikr. An. XXII, S. 624.

[2] M. Löwit: Über Neubildung u. Zerfall weisser Blutkpch. S. A. S. 35.

[3] J. Denys a. a. O.

Structur (la forme filamenteuse) der Kerne der in Karyomitose über gehenden Leukoblasten, obwohl nach ihm der Kern der Leukoblasten im état statique eine Anordnung der chromatischen Substanz (la nucléine) aufweisen soll, wie sie Löwit für die Kerne der Leukoblasten beschrieb. Man sehe aber dennoch da und dort einen Leukoblastenkern, welcher eine fadige Structur zeigt. Und das sei, trotzdem die Behauptung Löwit's richtig und „l'état nucléolé" die wahre Ruheform der Leukoblastenkerne sei, nicht zu wundern, „puisque ces cellules (Leukoblasten) subissent la division cinétique et qu' avant la constitution de la forme pelotonnée il est nécessaire que l'élément nucléinien perde son aspect morcelé. Vers la fin de la division et avant le retour complet à l'état statique, on aura également de noyaux réticulés". Ein auf die Zusammengehörigkeit der eben beschriebenen und der in Theilung befindlichen Zellen weisender Befund ist neben Form und Grösse des Zellkörpers und des Zellkernes, welcher in seiner Totalform, wie Flemming[1] bemerkt, noch in den Phasen der Knäuelform erhalten bleibt, die Beschaffenheit der Zellsubstanz, welche in ihrem mikrochemischen Verhalten die grösste Ähnlichkeit mit jener der Zellen in den ersten Stadien der Mitose zeigt.

Die Zellsubstanz erscheint an so hergestellten Präparaten, wie wir sie früher anführten, in einem ähnlich bräunlichen Farbentone, wie die Zellsubstanz in den ersten Phasen der Mitose (vgl. Fig. 1 und Fig. 2, 3, Taf. II). Die theilungsreifen, ruhenden Zellen verhalten sich auch bei der Färbung mit Methylenblau und bei der Doppelfärbung mit Aurantia und Methylenblau in einer eigenthümlichen Weise. Der Zelleib ist in beiden Fällen der Färbung rein tief blau gefärbt (Taf. IV, Fig. 6), also in gleicher Weise wie der Zelleib der einkernigen weissen Milzzellen, der Leukoblasten im Sinne Löwit's und Denys'.

Den Übergang von den theilungsreifen ruhenden Zellen zu den späteren Phasen der Kinese vermitteln die beiden Knäuelformen (Fig. 7 und 8, Taf. IV). An diesen sehen wir in Fig. 7 den Zelleib noch stark blau gefärbt mit wenig Beimischung des Grünen, um den Kern ist ein heller Hof sichtbar, wie wir denselben auch

[1] W. Flemming, Zellsubstanz etc. S. 202.

für das Stadium Fig. 2, Taf. II, beschrieben haben. In Fig. 8, Taf. IV (lockeres Knäuelstadium) sehen wir die Zellsubstanz schon deutlich grün gefärbt, jedoch noch nicht in der Färbung wie in den späteren Phasen der Karyokinese, um den Kern wieder einen hellen Hof, wie er auch für das Stadium in Fig. 3, Taf. II beschrieben wurde.

Die nun auf Grund der Untersuchung des Zellkerns und der Zellsubstanz gegebene Darstellung zeigt einen vollständigen Übergang der von uns als theilungsreife ruhende Zellen bezeichneten Zellen zu den mitotischen; daraus geht hervor, dass die Entwicklung der karyokinetischen Reihe auch in anderer Weise anheben kann, als nach dem von Löwit geschilderten Gang der Entwicklung der karyomitotischen Reihe, die mit den wieder in Theilung tretenden Tochterzellen derselben Reihe beginnt. Denn es wird sich später herausstellen, dass die wieder in Theilung tretenden Tochterzellen von unseren theilungsreifen ruhenden Zellen sich gut trennen lassen.

Der Umstand, dass bei der Umwandlung der ruhenden Zellen in active eine Veränderung der Zellsubstanz[1] platzgreift, stimmt mit Beobachtungen über die Theilungsvorgänge an anderen Zellen überein.

Wir verweisen in dieser Beziehung auf Flemming[2]. Für unsere Zellen ist es noch wichtig anzuführen, dass die Umsetzung der Substanz der ruhenden Zellen in die der activen während des Eintrittes des ruhenden Kernes in die beiden Knäuelformen abläuft. Während der ruhende Kern sich in den kinetischen mit dem Aufgeben der allgemeinen Kernform umsetzt; die vollständige Umsetzung sich also in die kinetische Reihe fortzieht (vgl. Fig. 1, 2, 3, Taf. II, und 6, 7, 8, Taf. IV, mit den folgenden Phasen), finden wir ein analoges Verhalten an der Zellsubstanz, welche erst mit dem Verlassen der beiden Knäuelstadien

---

[1] Vgl. W. Flemming: Zellsubstanz etc., S. 207; W. Pfitzner: Zur morphol. Bedeutung d. Zellkernes. Morph. Jahrb. XI, 1886 (S. 54) S. 68; L. Török: a. a. O., S. 609.

[2] W. Flemming: Zellsubstanz etc., S. 206 ff. Vgl. ferner: W. Flemming: Beiträge zur Kenntniss der Zelle und ihrer Lebenserscheinungen. Arch. f. mikr. Anat., Bd. XX, 1882, S. 1 (S. 80).

die substanzielle Beschaffenheit der activen Zellen erreicht hat. Die von uns als theilungsreife, ruhende Zellen an den Anfang der Reihe gestellten Zellen können sich also in die Erythroblasten Löwit's umsetzen und wir wollen gleich bemerken, dass sie die ruhende[1] Form der Erythroblasten Löwit's vorstellen.

F. Verhältniss der theilungsreifen ruhenden Zellen zu den Leukoblasten und Erythroblasten im Sinne Löwit's und Denys'.

Ehe wir auf diese Frage eingehen, soll in Erinnerung gebracht werden, dass Peremeschko[2], Arnold[3], Lavdowsky[4], Kultschizky[5], Cornil[6], Denys[7] von ihnen beobachtete Vorgänge der indirecten Kern- und Zelltheilung farbloser Blutzellen als an weissen Blutkörperchen ablaufende

---

[1] Löwit (Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkpch. S. A. S. 38) bezeichnet als Ruhestadium der Erythroblasten nur jene Zellen, „welche eine mehr oder weniger dichte netz- oder gerüstförmige Anordnung der chromatischen Substanz erkennen lassen".

[2] Peremeschko: Über die Theilung der Zellen. Ctrlbl. f. med. Wiss. 1878, Nr. 30, S. 547; Über die Theilung der thierischen Zellen. Arch. f. mikr. An. XVI, 1879, S. 437 ff. und XVII, 1880, S. 168 u. ff.; Flemming hielt es anfänglich nicht für sicher erwiesen (Arch. f. mikr. An. XVIII, S. 167), dass die fraglichen Zellen wirklich Leukocyten waren; diesen Zweifel hat aber Flemming später auf Grund selbstgemachter Beobachtungen aufgegeben (Zellsubstanz etc. S. 255—256 Fig. *H*; Arch. f. mikr. An. XXIV, S. 73).

[3] J. Arnold: Beiträge zur Anatomie des miliaren Tuberkels. Virch. Arch. 87, 1882, S. 114; Über Kern- und Zelltheilung bei acuter Hyperplasie der Lymphdrüsen und Milz. Virch. Arch. 95, 1884, S. 61. Über Theilungsvorgänge an den Wanderzellen. Arch. f. mikr. An. XXX, S. 205 ff.

[4] M. Lavdowsky: Mikroskopische Untersuchungen einiger Lebensvorgänge des Blutes. Virch. Arch. 96, 1884, (S. 60) S. 84.

[5] Kultschizky: Karyokinesis in farblosen Blutkörperchen. Centralbl. f. d. med. Wiss. 1887, Nr. 6.

[6] V. Cornil: Sur la multiplication des cellules de la moelle des os par division indirecte dans l' inflammation. Archives de physiol., 3me série, X, 5, p. 47; ref. im Centralbl. f. Physiol. v. S. Exner und J. Gad, Bd. I, 1888, Seite 645.

[7] J. Denys, a. a. O. S. 220, 222, 223, 235.

beschrieben haben. Es fanden ferner Bizzozero[1], Flemming[2], Drews[3], Möbius[4], Paulsen[5], Schedel[6] im lymphadenoiden Gewebe in grosser Zahl indirecte Zelltheilung, welche sie mit der Neubildung weisser Blutkörperchen in Zusammenhang bringen. Sattler[7] fand indirecte Zelltheilung in Trachomkörnern, Aoyama[8] in hyperplastischen (pseudoleukämischen) Lymphdrüsen. Dieser Anschauung gegenüber vertritt Löwit den Standpunkt, dass diese Beobachtungen mit der Neubildung rother Blutkörperchen in Zusammenhang zu bringen sind und dass die Mitosen ablaufen in haemoglobinfreien Bildungszellen rother Blutkörperchen, seinen Erythroblasten, welche von den weissen Blutkörperchen, wie wir schon früher anführten, streng getrennt werden müssen. Solche Zellen kommen nach Löwit[9] nicht nur in Milz und Knochenmark, sondern auch in Lymphdrüsen und selbst im Bindegewebe vor[10].

---

[1] J. Bizzozero: Über die Natur der secundären leukämischen Bildungen. Virch. Arch. 99, 1885, (S. 378) S. 381.

[2] W. Flemming: Studien über Regeneration der Gewebe. Arch. f. mikr. An. XXIV, 1885, S. 50.

[3] R. Drews: Zellvermehrung in der Tonsilla palatina beim Erwachsenen. Arch. f. mikr. An. XXIV, S. 338.

[4] O. Möbius: Zellvermehrung in der Milz beim Erwachsenen. Arch. f. mikr. An. XXIV, S. 342.

[5] S. Paulsen: Zellvermehrung und ihre Begleitungserscheinungen in hyperplastischen Lymphdrüsen und Tonsillen. Arch. f. mikr. An. XXIV, S. 345.

[6] J. Schedel: Zellvermehrung in der Thymusdrüse. Arch. f. mikr. An. XXIV, S. 352.

[7] Sattler: Über die Natur des Trachoms und einiger anderer Bindehautkrankheiten. Ber. über die 13. Vers. d. ophthalm. Ges. Heidelberg 1881. Beilageheft z. d. klin. Monatsbl. f. Augenheilkunde, XIX, 1881, S. 18.

[8] Aoyama: Indirecte Kerntheilung in verschiedenen Neubildungen. Virch. Arch. Bd. 106, 1886, S. 568 ff.

[9] Ebenso deutet Löwit (Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkpch. S. A. S. 104) die von Bizzozero (Virch. Arch. 99, 1885, S. 378) in secundären leukämischen Herden in Leber und Nieren gefundenen mitotischen Zellen und die des leukämischen Blutes überhaupt.

[10] W. Flemming: Zellsubstanz etc. S. 255.

Die Gründe, welche Löwit veranlassen, diese Trennung vorzunehmen, haben wir schon angeführt. Von unseren theilungsreifen ruhenden Zellen, zu welchen wir nun zurückkehren, haben wir früher schon hervorgehoben, dass sie weder mit dem Schema der Erythroblasten, noch mit dem der Leukocyten und Leukoblasten, welches von Löwit aufgestellt wurde, übereinstimmen. Da sie aber in indirecte Theilung übergehen, müssten sie dieser Erscheinung halber Löwit's Erythroblasten zugerechnet werden, umsomehr, weil man annehmen könnte, dass das von Löwit aufgestellte Erythroblastenschema nicht die Charaktere aller Stadien der Erythroblasten erschöpft. Nun finde ich aber, dass die von mir als theilungsreife ruhende Zellen bezeichneten Zellen in Bezug auf ihre Zellsubstanz und ihren Kern sich leicht von den einkernigen Leukocyten ableiten lassen (vgl. Taf. I, *c* und *d*; Taf. IV, Fig. 6 mit Fig. 1 und 2), also Übergänge von Leukocyten in die Erythroblastenreihe Löwit's vorstellen und sich nicht in die Entwicklungsstadien der Tochterzellen der kinetischen Reihe, die neuerdings in Theilung treten, einreihen lassen. Wir werden das sofort sehen, wenn wir das Schicksal der Tochterzellen besprechen.

G. Entwicklungsreihen der Tochterzellen.

Wir werden zur Aufstellung von vier solchen Entwicklungsreihen gelangen.

Erste Reihe. Die Tochterzellen entwickeln sich zu Erythrocyten. Wir befinden uns hier in Übereinstimmung mit Löwit.

Die kurz nach der erfolgten Theilung zur Beobachtung gelangenden Zellen zeigen an Trockenpräparaten des Milzsaftes, wenn sie tadellos fixirt wurden, einen Kern, dessen Structur einer Knäuelform entspricht (Fig. 15, Taf. II und 14, Taf. V). Der Zellleib ist bei mit Flemming'schem Gemische nach behandelten, mit Safranin tingirten Trockenpräparaten in dem den Karyokinesen zukommenden Farbentone gefärbt mit meist etwas dunklerer Randpartie. Im weiteren Verlaufe der Entwicklung ordnet sich die geformte Substanz des Kernes zu einem Netzwerke, in dem nunmehr auf's deutlichste ziemlich regelmässige netzartige Verbindungen der chromatischen Substanz sichtbar werden. Nucleolen fand ich nicht. Wohl aber sind in den Knotenpunkten des

Maschenwerks Verdickungen zu sehen, Pseudonucleolen. Die farblose Kerngrundsubstanz ist von einer deutlichen chromatischen Wandschichte begrenzt. Solche Bilder sind und zwar in fortschreitenden Entwicklungsstadien in Fig. 15 bis 19, Taf. V, dargestellt. Die Structur der Kerne dieser Zellen stimmt mit der von Löwit[1] beschriebenen Structur der Erythroblastenkerne überein und in der That lassen sich Zellformen von den beschriebenen an in allen Übergängen bis zur Gestaltung der fertigen Erythrocyten deutlich verfolgen. Der Zelleib wächst mehr und mehr in die Länge, auch der Kern nimmt eine mehr längliche Form an. Es treten Bilder auf, die mit den von Flemming[2] und Eberth[3] als „Jugendformen" rother Blutkörperchen gekennzeichneten Zellen übereinstimmen, deren Kern grösser ist als der der fertigen Erythrocyten (Gerlach[4], Phisalix[5]) und an deren Kern die Gerüststructur wegen der mehr lockeren Netzung leichter zu erkennen ist.

An mit Flemming'schem Gemische nachbehandelten und mit Safranin tingirten Trockenpräparaten verschwindet während dieser Übergänge allmählich der den karyomitotischen Zellen eigenthümliche Farbenton immer mehr und mehr, um der rein rothen Färbung der farbigen Blutkörperchen Platz zu machen. Auch an den mit Aurantia und Methylenblau doppeltgefärbten Trockenpräparaten geht in dieser Reihe von Zellen die grüne Färbung der Tochterzellen allmählich in die reine Aurantiafärbung der haemoglobinhältigen Erythrocyten über.

Der Kern der Jugendformen rother Blutkörperchen ist verglichen mit dem Kerne der ausgebildeten, wie gesagt, grösser, in dem kleineren Kern der entwickelten Erythrocyten ist wegen der grossen Dichte des Netzes des viel kleineren Kernes die Netz-

---

[1] M. Löwit: Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkpch. Taf. II, Fig. 53 und 54.

[2] W. Flemming: Arch. f. mikr. An. Bd. XVI, S. 311.

[3] C. J. Eberth: Über die Vermehrung der rothen Blutkörperchen. Nach Untersuchungen von Dr. W. Aly. Fortschr. d. Med. v. C. Friedländer, III. Jahrg., 1885, Nr. 1, S. 1.

[4] J. Gerlach: Handb. d. allgem. und spec. Gewebelehre d. menschl. Körpers. Wien, 1860, S. 45 und 57.

[5] C. Phisalix: Recherches sur l' anat. et la phys. de la rate chez les Ichtyopsidés, a. a. O. S. 413 und 414.

structur nicht so deutlich zu erkennen. Nach dem, was wir schon auf S. 270 über die entwickelten Erythrocyten gesagt haben, müssen wir in denselben das nicht mehr weiter entwicklungs- und theilungsfähige Endglied der Reihe sehen.

Zweite Reihe. Die Tochterzellen treten neuerdings in Karyokinese.

Die Zellen (Fig. 15, Taf. II, Fig. 14, Taf. V) vergrössern sich, während die Knäuelform des Kernes im allgemeinen nicht aufgegeben wird. Von den Zellen, wie sie in Fig. 20, Taf. V, dargestellt sind, bildet ein weiteres Stadium der Entwicklung die in Fig. 21 abgebildete Zelle. An dem Kerne derselben sieht man eine mit der Structur des Kernes in Fig. 2, Taf. II, schon nahe übereinstimmende Kernstructur. Zur selben Zellkategorie gehört auch Fig. 26, Taf. V. Diese Zelle stammt aus einem Schnitte der mit Flemming'scher Lösung behandelten Milz. Sie entbehrte jeder Spur von Blutfarbstoff.

An Tinctionspräparaten findet man eine achromatische Membran als Begrenzung des Kernes. Die Zellsubstanz erscheint, wenn die Präparate gleich behandelt wurden, wie die in der Tafel II abgebildeten Zellen, in einem bräunlichen Farbentone, wie derselbe in Fig. 2 und 3, Taf. II, zu sehen ist. Mit Methylenblau gefärbte Trockenpräparate zeigen die Zellen stark blau gefärbt. (Fig. 20, 21 und 26, Taf. V.) Mit Aurantia und Methylenblau doppeltgefärbte Präparate zeigen dieselben in dem dunkel blaugrünen Farbentone, wie er an den beiden Knäuelformen Fig. 7 und 8, Taf. IV, gesehen wurde. Nie erscheinen sie an den doppeltgefärbten Präparaten rein blau, was neben der ganz verschiedenen Anordnung der chromatischen Substanz der Kerne sie von den theilungsreifen, ruhenden Zellen (Fig. 1, Taf. II und Fig. 7, Taf. IV) gut trennen lässt. Die weiteren Stadien der Mitose sind mit den auf Taf. II, Fig. 2—15 und 7—17, Taf. IV, abgebildeten übereinstimmend.

Diese Reihe stimmt mit der von Löwit beschriebenen[1] und auf Taf. I, Fig. 11—30, abgebildeten ihrer Bedeutung nach überein. Aber Löwit lässt seine Reihe von Zellen ausgehen, deren Kern schon eine deutliche Netzstructur besitzen soll, während ich eine solche nur in der Reihe I beim Übergange von den eine

[1] M. Löwit: Über die Bildung rother und weisser Blutkpch.

Knäuelform des Kernes besitzenden Tochterzellen zu den Erythrocyten beobachtet habe. In der zweiten Reihe behalten die Kerne die Knäuelform bei, wenigstens zeigen sie niemals ein so deutliches Netzwerk, wie in den Fig. 15, 16, 17, 18, 19, Taf. V. Dass in der Darstellung Löwit's das Stadium des enggewundenen Knäuels fehlt, wurde bereits erwähnt.

Dritte Reihe. Die Tochterzellen werden zu Leukoblasten und wachsen wieder zu theilungsreifen Zellen heran. Die Tochterzellen werden zu ruhenden Zellen, also mit Gerüstform des Kernes, und die Zellsubstanz derselben zeigt nicht jene Differenzirung, welche bei der Entwicklung der Tochterzellen zu Erythrocyten auftritt, sondern sie erscheint an mit Safranin gefärbten Präparaten in dem schon beschriebenen braunen Tone. An Präparaten, die mit Methylenblau oder mit Aurantia und Methylenblau gefärbt wurden, erscheint sie tiefblau gefärbt. Dann bieten diese Zellen alle Eigenschaften dar, welche wir früher an den einkernigen weissen Blutkörperchen, den Leukoblasten Löwit's beschrieben haben (Fig. 1 und 2, Taf. IV). Mit Bezug auf den Ausgang, welchen die karyokinetische Reihe von den früher als theilungsreifen ruhenden Zellen beschriebenen Zellen nehmen kann, bedeutet diese Veränderung der Tochterzellen die Rückkehr derselben zur substanziellen Beschaffenheit des Zelleibes und der Kernstructur der Mutterzellen. Und diese einkernigen weissen Blutkörperchen, Leukoblasten Löwit's, wachsen wieder zu theilungsreifen ruhenden Zellen heran, von welchen die karyomitotische Reihe mit demselben verschiedenen Schicksale der Tochterzellen neuerdings ihren Ausgang nehmen kann.

Vierte Reihe. Diese Reihe ist für mich eine hypothetische geblieben. Sie wird aber seit langer Zeit als eine nothwendige fast allgemein angenommen. Es ist der Übergang der einkernigen weissen Blutkörperchen (Leukoblasten Löwit's) in die mehrkernigen Leukocyten. Ich verweise in dieser Beziehung auf Löwit.[1] Ich kann für die mehrkernigen Leukocyten auch keine andere Quelle entdecken, als die einkernigen, aber es ist mir nicht gelungen, in überzeugender Weise die Übergänge von den Kernen

---

[1] M. Löwit: Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkörperchen. Sep. Abdr. S. 57 ff.

der Leukoblasten zu den Kernfiguren der mehrkernigen oder polymorphkernigen Leukocyten zu verfolgen. Gegen die Annahme einer degenerativen Umwandlung habe ich früher Einiges bemerkt.

Aus der vorliegenden Darstellung ergibt sich, dass wir für die Entwicklung der geformten Elemente des Blutes des Frosches und Triton nicht zwei völlig getrennte Entwicklungsreihen annehmen können, sondern dass in einer bestimmten Art von Zellen der Ausgangspunkt sowohl für die rothen, als auch für die weissen Blutkörperchen gegeben ist, und damit ist auch nachgewiesen, dass die rothen Blutkörperchen Abkömmlinge der weissen sind, denn die Bildungsreihe der rothen nimmt ihren Ausgang von den aus Leukoblasten heranwachsenden theilungsreifen, ruhenden Zellen, die wir als weisse Blutkörperchen bezeichnen müssen. Dieselben Zellen produciren aber anderseits auch wieder Leukoblasten als Tochterzellen.

II. Warmblüter.

Das Blut und die blutbildenden Organe von Warmblütern (Meerschweinchen, Kaninchen, Hund, Maus, Schwein und Pferd, endlich vom Menschen) wurden in ähnlicher Weise untersucht wie beim Kaltblüter. Für die Härtung der Milz, der Lymphdrüsen, der Tonsillen wurde aber hier vorzugsweise nur das Flemming'sche Gemisch angewendet, weil an solchen Präparaten die Mitosen am schönsten hervortreten. Die Lymphdrüsen rührten vom Meerschweinchen, Kaninchen, Hund und Schwein her, vom Menschen konnten unmittelbar nach der Tonsillotomie eingelegte Tonsillen und das Blut von zwei Fällen von Leukämie, eine Lymphdrüse und Niere mit vielen kleinen leukämischen Herden eines dritten Falles untersucht werden. Das Knochenmark entnahm ich hauptsächlich den Rippen von Meerschweinchen, weil diese sich sehr gut dazu eignen. Ich legte an eben getödteten Thieren die Rippen rasch bloss, schnitt, bei den unteren Rippen beginnend, vom Sternum ausgehend, die Weichtheile von den Rippen weg und entfernte die Rippe so, dass am sternalen Ende noch ein Stück Knorpel blieb, der andere Schnitt nahe dem vertebralen Ende der Rippe sich befand. Übt man auf das sternale Ende der so entfernten Rippe mit einer Pincette einen Druck aus, so tritt am anderen Ende Mark in Form eines ausreichend grossen

Tropfens heraus. Diese Tropfen wurden zu Trockenpräparaten nach der früher beschriebenen Methode verarbeitet.

Im Folgenden sollen wieder die einzelnen Zellen des Blutes und der blutbildenden Organe der Reihe nach soviel als nothwendig besprochen werden. Von den Erythrocyten habe ich nur anzuführen, dass sie mit Aurantia in Trockenpräparaten sich intensiv färben (Taf. IV, Fig. 18) und dass sie bei der Anwendung von Methylenblau sich gegen diesen Farbstoff vollständig ablehnend verhalten. Sie sind „acidophil", d. h. sie färben sich mit allen „sauren" Farbstoffen im Sinne Ehrlich's intensiv, was ich anführe, weil später noch auf das Verhalten derselben zu Azoblau hingewiesen werden soll.

Die feingranulirten Leukocyten der Warmblüter zeigen bei der Vergleichung mit denen der Kaltblüter die grösste Übereinstimmung mit den letzteren. An mit Flemming'schem Gemisch behandelten und mit Safranin gefärbten Präparaten findet man denselben grauen Farbenton des Zellkörpers, wie er sich für die feingranulirten Leukocyten beim Frosch und Triton ergab. Die Kerne erscheinen, was ihre Zahl und Form betrifft (multinucleäre, polymorphe Kernfigur), ähnlich wie bei jenen Thieren. Die Kernstructur ist ebenfalls dieselbe wie bei den Kaltblütern. Sie ist wegen der Kleinheit der Kerne nicht mit derselben Leichtigkeit zu beobachten; an gut gelungenen Präparaten sieht man aber bei starken Vergrösserungen (Oelimm. Reichert $\frac{1}{20}$) das unregelmässige, feine, dichte Kernnetz mit den Verdickungen an den Knoten (Pseudonucleolen). Mit Methylenblau und mit Aurantia und Methylenblau gefärbt ergeben sie, dass die Zellsubstanz immer ungefärbt bleibt, während der Kern sich tief in Methylenblau färbt. Ebenso färbt sich der Kern in Azoblau.

In Bezug auf die Verschiedenheit der Kernfiguren, ihre Bedeutung und das Vorkommen nur eines runden Kernes, der aber nicht zur Verwechslung dieser Zellen mit einkernigen Leukocyten (Leukoblasten Löwit's) Veranlassung geben darf, verweisen wir auf das bei den Kaltblütern Gesagte.

Was die Zellsubstanz der grobgranulirten (eosinophilen — Ehrlich) Leukocyten anlangt, so verhält sich dieselbe wie bei den feingranulirten Leukocyten. Die Kerne sind ähnlich denen

der feingranulirten, aber weichen von denselben doch etwas ab, wie das schon bei den Kaltblütern angeführt wurde. Die Besonderheit dieser Zellen besteht eben in dem Gehalte an groben Körnern welche sich an reinen Trockenpräparaten, nicht aber an mit Flemming'schem Gemischenachbehandelten, in allen sauren Farbestoffen im Sinne Ehrlich's, besonders schön mit Eosin, ferner mit Azoblau färben.

Zu diesen Zellen gehören nach allen ihren Reactionen auch die Schmidt-Semmer'schen Körnerkugeln[1] des Pferdeblutes, von welchen schon Laker[2] angab, dass sie nur eine dem Pferdeblut eigene Art besonders entwickelter, grobgranulirter Leukocyten sind, und die schon Schwarze[3] als die eosinophilen Zellen des Pferdeblutes bezeichnete. Ich erhielt dieselben aus frischem Pferdeblut, welches vorher defibrinirt wurde, in grosser Menge und konnte die schönste Eosinfärbung ihrer Granula beobachten Besonders möchte ich aber auch ihr Verhalten zu Azoblau[4] (starke wässerige Lösung) hervorheben. Mit dieser sauren Farbe im Sinne Ehrlich's färben sich die Granula schön gelbroth, die Kerne dagegen blau ins violett (Fig. 19, Taf. IV, welche eine also gefärbte Körnerkugel, umgeben von drei rothen Blutkörperchen, darstellt).

Bei der letzteren Färbung ist die Verschiedenheit der Färbung der Granula der Leukocyten von der Färbung der rothen Blutkörperchen sehr bemerkenswerth, da sie gegen die Annahme spricht, dass die Körner der Körnerkugeln haemoglobinhältige Gebilde sind.

Die Anschauung von Norris[5], dass die Schmidt-Semmer'schen Körnerkugeln Kunstproducte sind, hervor-

---

[1] A. Schmidt: Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. IX, 1874, S. 353; G. Semmer: Über die Faserstoffbildung im Amphibien- und Vogelblut und die Entstehung der rothen Blutkörp. der Säugethiere. In Diss. Dorpat 1874.

[2] C. Laker: Beobachtungen an den geformten Bestandtheilen des Blutes. Diese Sitzungsbe. XCIII, III. Abth. Märzh. 1886.

[3] G. Schwarze a. a. O. S. 40.

[4] S.: H. Griesbach: Weitere Untersuchungen über Azofarbstoffe behufs Tinction menschl. und thier. Gewebe. Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie. Bd. III, 1886, (S. 358) S. 366.

[5] R. Norris: The phys. and path. of the blood. Pars III, The granule sphere. p. 20 ff.

gegangen durch das Zusammentreten von Körnern zerfallender Zwischenformen, seiner invisible (colourless) disc zu den coloured red corpuscles, die keinen Kern in sich enthalten sollen, halte ich für ganz unbegründet. Erst aus dem Zerfall der Körnerkugeln können kernlose Massen hervorgehen, in welchen noch eine Anzahl von Granulis zusammengehalten werden, die Körnerhaufen Slevogt's[1].

Dass die Granula der Körnerkugeln mit den Blutplättchen von Hayem und Bizzozero nichts gemein haben, hat schon Laker[2] gezeigt.

Wir haben früher bei den kaltblütigen Thieren hervorgehoben, dass die Kerne der einkernigen Leukocyten sehr empfindlich gegen verschiedene Behandlungsweisen sind; dasselbe gilt von den einkernigen Leukocyten beim Warmblüter.

An Trockenpräparaten zeigen die Kerne eine fädige Gerüststructur,[3] während an Schnitten von Präparaten, die in Flemming'schem Gemische gelegen waren, an Stelle des Gerüstes kleinere und grössere Haufen und Klumpen stark gefärbter chromatischer Substanz erscheinen. Ein dünner Contour umfasst die Kerne, und stellenweise lagern sich an denselben Chromatinklumpen an, welche von derselben Beschaffenheit sind wie die im Kerninnern. Diese Chromatinmassen erscheinen höchst unregelmässig, kuglig, gezackt oder strang- und bandförmig, hie und da durch bald dünnere, bald dickere Brücken verbunden. Diese Verschiedenheit der Kerne an Trockenpräparaten und an gehärteten Präparaten führt zu der Annahme, dass die an den Kernen in den letzteren Präparaten sichtbaren Verhältnisse nicht die ursprünglichen sind. Die wahrscheinlichen Ursachen wurden gelegentlich der gleichen Zellen beim Kaltblüter am entsprechenden Orte bereits angegeben.

Mit Methylenblau färbt sich die Zellsubstanz der einkernigen Leukocyten blau, wie bei den gleichen Zellen der Kaltblüter und dieselbe Färbung nehmen sie auch bei der Behandlung der Prä-

---

[1] F. Slevogt: Über die im Blute der Säugethiere vorkommenden Körnchenbildungen. In. Diss. Dorpat. 1883.

[2] C. Laker: l. r.

[3] M. Löwit: Über die Bildung rother und weisser Blutkpch. S. A. S. 6 und 36.

parate mit Aurantia und Methylenblau an. Was die Mitosen betrifft, so habe ich alle einzelnen Phasen der Karyokinese, welche ich bei den kaltblütigen Thieren beobachtet habe, auch bei den warmblütigen Thieren wiedergefunden. Es spricht wohl sehr zu Gunsten der Trockenmethode, dass bei ihr die im Vergleich mit den Verhältnissen bei den Kaltblütern viel kleineren Kerntheilungsfiguren ausgezeichnet deutlich erkennbar erhalten sind.

An Trockenpräparaten, die mit Flemming'schem Gemische nachbehandelt und mit Safranin gefärbt wurden, sind enge und lockere Knäuelformen[1] in Zellen von der Grösse der übrigen kinetischen Zellen deutlich zu beobachten. An den lockeren Knäueln sieht man einen scheinbar unterbrechungslosen Faden, gleichmässig im Kerne angeordnet. Die Kerngrundsubstanz ist vollständig farblos und gegen die Zellsubstanz durch eine dünne achromatische Hülle abgegrenzt.

Bei dem engen Knäuel erscheint ein dünnfaseriger Knäuel in farbloser Grundsubstanz in dichten Windungen. Die Zellsubstanz erscheint in beiden Knäuelstadien ähnlich wie bei den gleichen Zellen der kaltblütigen Thiere in einem bräunlichen Farbentone, der für sie geradezu charakteristisch erscheint. Schliessen wir nun hieran die weiteren Stadien der Mitose, so zeigt sich wieder das Verschwinden dieses braunen Farbentones und der Übergang dieses in einen röthlichen. Auch hier ergibt die Doppelfärbung mit Aurantia und Methylenblau ähnliche Resultate wie bei den Kaltblütern, Fig. 21—25, Taf. IV, in welchen Fig. 21 dem engen Knäuelstadium mit noch stark blaugrün gefärbter Zellsubstanz und dem hellen Kernhof, Fig. 22 dem lockeren Knäuelstadium, mit der schon mehr grün gefärbten Zellsubstanz, Fig. 23 einer Kranzform, Fig. 24 einer Knäuelform der Tochterkerne, Fig. 25 einer Tochterzelle mit grüner Zellsubstanz[2] entsprechen.

---

[1] Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Figuren 40 und 41, Taf. II, der ersten Mittheilung Löwit's (Über die Bildung rother und weisser Blutkpch.), die Löwit in der Erklärung der Abbildungen als haemoglobinfreie Bildungszellen, enggewundene und lockere Knäuelform bezeichnet, mit den in Rede stehenden Zellen sich decken.

[2] Die Beobachtung, dass auch die schon mehr oder weniger haemoglobinhältigen Jugendformen rother Blutzellen bei Doppelfärbung mit Aurantia und Methylenblau einen grünlichen Stich zeigen, gegenüber den rein gelb

Diese Bilder rühren von einem Präparate aus dem rothen Knochenmarke vom Meerschweinchen her.

Am Schlusse dieses Abschnittes möchte ich die Bemerkung einflechten, dass ich auch an Trockenpräparaten leukämischen Blutes, welches durch kleine Einstiche der Haut des Fingers der Kranken entnommen wurde, und in derselben Weise behandelt war, wie die früheren Präparate, Kerntheilungsfiguren, aber nur sehr selten[1] beobachtete und zwar in allen Phasen des karyokinetischen Vorganges. Natürlich muss man sich dabei hüten, die ungemein wechselvollen Bilder scharf tingirter[2] Kernfiguren der polymorphkernigen Leukocyten mit karyokinetischen Figuren zu verwechseln[3], was bei einer sorgfältigen Prüfung der fraglichen Zellen auf Kernfiguren und Zellsubstanz allein möglich ist.

Von Organen Leukämischer konnte eine Lymphdrüse und eine Niere, welche viele kleine leukämische Knötchen enthielt, untersucht werden. Kleine Stücke der genannten Organe wurden (Section einen Tag nach dem Tode) in Flemming'sches Gemisch gelegt, verblieben darin 24 Stunden, wurden vier Tage gewaschen und in Alkohol kurz nachgehärtet. Die Schnitte wurden zwei Tage lang in conc. wässriger Lösung von Safranin tingirt. Die Mitosen der (weissen) Blutzellen waren über Erwarten schön erhalten. Das Flemming'sche Gemisch ist schon deswegen von unerreichter Wirkung, weil die Mitosen durch ihre intensive Färbung scharf aus dem Schnitte hervortreten.

Sehr zahlreiche Mitosen enthielt die Lymphdrüse. In der Niere fand ich eine geringe Anzahl. In den grossen Knoten waren nur ausnahmsweise Zelltheilungen sichtbar. Die meisten befanden

---

tingirten Erythrocyten ist deswegen nicht ohne Interesse, weil auch Ehrlich und Spilling bei ihren tinctorialen Untersuchungen leukaemischen Blutes an den kernhältigen, rothen Blutkörperchen eine Beimischung eines den fertigen rothen Blutkörperchen nicht zukommenden Farbentones beobachteten (E. Spilling l. c. S. 26), eine Beobachtung, die mit der bei der hier angewendeten Doppelfärbung gemachten gut in Einklang steht.

[1] Vgl. W. Flemming: Arch. f. mikr. An. Bd. XX, 1882, S. 58.

[2] M. Einhorn: l. c. S. 7; E. Spilling: l. c. S. 25, 27, 28, 29.

[3] Vgl. A. Bockendahl: Über die Regeneration des Trachealepithels. Arch. f. mikr. An., XXIV, (S. 361) S. 366.

sich zerstreut in den Lymphspalten der Niere mitten unter anderen leukocytären Zellen.

Wir kommen nach dieser Einschaltung jetzt zu jenen Zellen, welche den theilungsreifen Mutterzellen des Kaltblüters entprechen. In Trockenpräparaten des Milzsaftes und des Knochenmarkes von Warmblütern findet man Zellen, welche in Bezug auf die Grösse ihres Kernes und in Bezug auf das Verhalten ihrer Zellsubstanz bei der Safraninfärbung und bei der Färbung mit Methylenblau und Aurantia (Taf. IV, Fig. 20) sich zunächst dem enggewundenen Knäuelstadium anschliessen. Wir haben sie in ähnlicher Weise in der Milz der Kaltblüter kennen gelernt und dort als theilungsreife Ruhende gedeutet. Wir müssen ihnen bei den Warmblütern dieselbe Stellung anweisen.

Das Innere des Kernes dieser Zellen ist von einem System grossentheils zusammenhangloser, ungleichmässig dicker, chromatischer Fasern durchzogen, der Kern ist nicht, wie bei den Knäuelformen, von einem zusammenhängenden, hellen Hof umgeben, nur an einzelnen Stellen der Peripherie des Kernes treten helle Säume auf, welche aber nach kurzem Verlaufe wieder endigen. Sie enthalten Nucleolen. In Bezug auf die daraus zu ziehenden Schlüsse verweisen wir auf das beim Kaltblüter Gesagte.

Nach den mitgetheilten Beobachtungen an warmblütigen Thieren komme ich zu demselben Schlusse wie bei den Kaltblütern.

Es existiren nicht zwei völlig getrennte Reihen von Blutzellen, sondern es lässt sich ein gemeinsamer Ausgangspunkt für die Leukocyten und Erythrocyten nachweisen. Die Verfolgung der Leukoblasten und Erythroblasten im Sinne Löwit's lässt ein Bindeglied erkennen. Die als die theilungsreifen, ruhenden gekennzeichneten Zellen, welche durch die Beschaffenheit ihrer Zellsubstanz und den Bau ihres Kernes als zur Reihe der leukocytären Zellen gehörend sich ausweisen, können in Vorstufen rother Blutzellen (Löwit's Erythroblasten) sich umsetzen, bilden also das Bindeglied der Leukoblasten- und Erythroblastenreihe.

Die different entwickelten zelligen Elemente des Blutes, nämlich die Erythrocyten und die polymorph-kernigen Leukocyten haben dieselben Mutterzellen. Die aus dem Ruhestadium dieser Mutterzellen durch karyomitotische Theilung hervorgehenden (farblosen) Tochterzellen verwandeln sich:

1. Unter Auftreten einer bestimmten Netzstructur des Kernes, Aufnahme von Haemoglobin (kernhaltige Rothe) und allmähligen Schwund [1] des Kerns in Erythrocyten.
2. Die Tochterzellen treten neuerdings in Karyokinese, und entwickeln wieder kernhaltige Rothe und schliesslich Kernlose.
3. Die Tochterzellen werden zu ruhenden, den Mutterzellen ähnlichen Zellen (Leukoblasten), einkernigen Leukocyten, welche wieder zu den Mutterzellen (den theilungsreifen, ruhenden) heranwachsen können.
4. Es muss angenommen werden, dass einkernige weisse Blutkörperchen unter eigenthümlicher Umstaltung ihrer Kerne und eigenthümlicher Differenzirung ihrer Zellsubstanz in polymorph-kernige Leukocyten sich umwandeln.

Dass die karyomitotische Zelltheilung der weissen Blutkörperchen schon durch mehrere Untersuchungen höchst wahrscheinlich gemacht wurde, wurde bereits früher angeführt. Es sind dies namentlich die Beobachtungen von Flemming, Drews, Möbius, Paulsen und Schedel betreffs der im gesammten lymphadenoiden Gewebe vorfindlichen Theilungen auf dem Wege der Karyomitose. Wenn nun auch nachgewiesen ist, dass die farbigen Blutkörperchen aus derartigen farblosen Zellen durch deren karyokinetische Theilung sich regeneriren, so kann ebensowenig abgewiesen werden, dass dieselben Zellen auch mit der Regeneration der Weissen in Zusammenhang zu bringen sind, so dass also thatsächlich die Entscheidung sehr schwer,[2] wo nicht unmöglich sein wird, „ob eine freie Zelle, die man irgendwo in Theilung trifft, eine solche Vorstufe (der Rothen) ist oder ein Leukocyt" (Flemming)[3]. Hier dürfte es wohl am Platze sein, neben den Beobachtungen von Bizzozero[4] die

---

[1] Vgl. W. Pfitzner: Virch. Arch. 103, 1886, S. 291. — M. Löwit: Die Umwandlung der Erythroblasten in rothe Blutkörperchen. S. A. S. 26.

[2] Vgl. W. Pfitzner: Arch. f. mikr. An. XX, 1882, S. 128.

[3] W. Flemming: Arch. f. mikr. Anat. Bd. 24, S. 74.

[4] Bizzozero: Über die Natur der secundären leukämischen Bildungen. Virch. Arch. Bd. 99, 1885, S. 378.

schon berührten Funde Sattler's[1] anzuführen, welcher in den lymphoiden Zellen der Trachomkörner „gar nicht selten die schönsten Kerntheilungsfiguren in den verschiedensten Phasen des Vorganges“ sehen konnte. In Trachomkörnern dürften wohl diese Zelltheilungen kaum der Neubildung rother Blutkörperchen dienen.

Denys[2] findet zwar im ruhenden Zustande die Erythroblasten und die Leukoblasten vollkommen durch ihren Kernbau getrennt. Denys hat aber in Leukoblasten Kinese angetroffen. Es muss also jedenfalls bei dem Übergange der Leukoblastenkerne aus dem état nucléolé der Ruhe zur forme pelotonnée (Knäuelform der Karyokinese) ein Zwischenstadium vorhanden sein, welches die chromatische Substanz zu einer mehr fädigen Structur sammelt. Es wäre, selbst wenn man einen Bau der Erythroblastenkerne, wie ihn die Untersuchungsmethoden Löwit's und Denys' zur Anschauung bringen, annehmen würde, nicht auszuschliessen, dass Kerne, deren Chromatin grösstentheils in Form von Klumpen und Strängen angeordnet ist, sich in eine Knäuelform, also ein Stadium der karyokinetischen Theilung, umwandeln könnten.

Etwas Ähnliches geschieht eben, wenn die früher charakterisirten theilungsreifen Mutterzellen in die Knäuelform übergehen.

Wir müssen noch auf eine Bemerkung Löwit's eingehen. Löwit findet, dass die Erythroblasten und die Leukoblasten auch durch die Beschaffenheit ihrer Zellsubstanz sich unterscheiden. Während den Leukoblasten die Fähigkeit der amöboiden Bewegung und der Aufnahme von Fremdkörpern in den Zelleib zukommen soll, konnte Löwit bei den Erythroblasten weder amöboide Bewegung noch die Aufnahme von Farbstoffpartikelchen wahrnehmen.[3] Denys hingegen will einmal sehr deutlich amöboide Bewegungen der Erythroblasten beobachtet haben, wenn auch viel geringer als bei den Leukoblasten; nach dieser

---

[1] Sattler: Über die Natur des Trachoms und einiger anderer Bindehautkrankheiten. Ber. über d. 13. Vers. d. opthalm. Ges. Heidelberg 1881. Beilageheft z. d. klin. Monatsblättern f. Augenheilkunde. XIX. Jahrg., 1881, S. 18.

[2] J. Denys, a. a. O.

[3] M. Löwit: Über Neubildung und Zerfall weisser Blutkpch. Sep. Abd. S. 47 ff.

Beobachtung hält er es auch nicht für bewiesen, dass diesen Zellen die Fähigkeit, Fremdkörper aufzunehmen, fehle.[1] Norris wiederum kann die primary lymph corpuscles (entsprechend sowohl den Erythroblasten wie den Leukoblasten) dadurch von den white blood corpuscles trennen, dass die primary lymph corpuscles nie amöboide Bewegungen zeigen.[2] An dieser Stelle soll noch an die Beobachtungen Max Schultze's erinnert werden, nach welchen die kleinsten Formen der Leukocyten des menschlichen Blutes auf dem warmen Objecttische keine Bewegungen oder Gestaltveränderungen zeigen.[3]

Die Erfahrungen, welche über die chemische Beschaffenheit der einzelnen bei der Blutbildung in Betracht kommenden Zellen gewonnen werden konnten, zeigten eine Verschiedenheit der Zellsubstanz der einkernigen weissen Blutkörperchen und der zu rothen Blutkörperchen sich entwickelnden Tochterzellen, was mit den Angaben Löwit's über die Verschiedenheit der Leukoblasten und der Erythroblasten in Übereinstimmung wäre.

Es könnte nicht befremden, dass mit der Änderung in der Substanz des Zelleibes auch Änderungen in der Art der Lebensäusserungen der Zelle vor sich gehen. Einen einfachen Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung erbringt das verschiedene Verhalten der Leukocyten selbst in Bezug auf die Äusserung der amöboiden Bewegung, eine Erscheinung, welche die Untersuchungen Max Schultze's kennen gelehrt haben. Anders nehmen sich die Bewegungen der einkernigen, anders die der fein- und grobgranulirten Leukocyten des menschlichen Blutes aus. An den kleinsten Formen konnte Max Schultze weder Bewegungen noch Gestaltveränderungen wahrnehmen. Es ist also ersichtlich, dass die Contractilität der Leukocyten von der stofflichen Beschaffenheit der Zellkörper abhängt. Die chemischen Differenzen der Zellsubstanz, welche, wie früher gezeigt, thatsächlich vorhanden sind, würden die verschiedene Fähigkeit

---

[1] J. Denys: l. c. S. 223 u. 235; vgl. J. C. Eberth: Über die Vermehrung der rothen Blutkörperchen. Fortschr. d. Med. v. C. Friedländer, III. Jahrg. 1885, Nr. 1, S. 1 (S. 4).

[2] R. Norris: The phys. and path. of the blood. p. 124.

[3] M. Schultze: Arch. f. mikr. Anat. Bd. I, S. 11.

der einzelnen Leukocytenformen zu amöboiden Bewegungen erklären, eben so vielleicht den Mangel der Contractilität der Erythroblasten nach den Angaben Löwit's. Aber alle diese Zellformen brauchten, weil ihre Zellsubstanz eine verschiedene chemische Zusammensetzung besitzt, nicht auch durch ihre Herkunft verschiedene Zellen zu sein. — Sehr hervorgehoben muss die Thatsache werden, dass die als Erythroblasten im Sinne Löwit's zu bezeichnenden Zellen in allen verschiedenen Blutbildungsstätten (Milz, Knochenmark, Lymphdrüsen) morphologisch vollständig[1] übereinstimmen.[2]

Da nach den vorliegenden Untersuchungen sowohl für die Bildung der Erythrocyten als auch für die der Leukocyten nur der Vorgang der indirecten Zelltheilung gefunden werden konnte, ist die Erörterung des Vorkommens eines anderen Vorganges der Zellenneubildung bei den Leukocyten von nebensächlicher Bedeutung. Bekanntlich beschreiben eine directe Theilung von Leukocyten Bizzozero[3], Ranvier[4], Stricker[5], Klein[6], Fuchs[7] und Löwit[8].

Eine grosse Verbreitung kann die directe Theilung im Vergleiche mit der karyomitotischen wohl nicht haben. Die Möglichkeit der directen Theilung müssen wir jedoch mit Hinblick auf die genannten Beobachtungen noch offen halten.[9] Arnold erhebt

---

[1] M. Löwit: Die Umwandlung der Erythroblasten in rothe Blutkpch. S. A. S. 2.

[2] Vgl. O. Möbius: Zellvermehrung in der Milz beim Erwachsenen Arch. f. mikr. An. Bd. 24, S. 342.

[3] Bizzozero (nach Virch. Arch. Bd. 95, 1884: Über die Bildung der rothen Blutkörperchen): Sul processo di cicatrizzazione dei tendini tagliati. Annali univ. di medic. 1868. — Sul midollo delle ossa. Napoli 1869, p. 7.

[4] L. Ranvier: Traité techn. p. 161.

[5] S. Stricker: Vorlesungen über allgem. u. experim. Pathologie. Wien 1877, S. 289.

[6] Klein: Ctrbl. f. d. med. Wiss. 1870, Nr. 2.

[7] E. Fuchs: Beitrag zur Kenntnis des Froschblutes und der Froschlymphe. Virch. Arch. 71, 1877, (S. 78) S. 79.

[8] M. Löwit: Über die Bildung rother und weisser Blutkpch. Sep. Abdr. S. 14, Taf. I, Fig. 9.

[9] Wichtig wäre aber der Entscheid, ob die directen Theilungen an den einkernigen oder den mehrkernigen Leukocyten sich abspielen.

den Einwand, dass der Befund von Mitosen im Blute, in der Lymphe und in den lymphatischen Organen nicht als zwingender Beweis dafür angesehen werden könne, „dass die Lymphocyten gewöhnlich nach diesem Typus sich theilen, noch weniger aber dafür, dass sie ausschliesslich nach demselben sich vermehren." Wir geben auch zu, dass Rückschlüsse von diesen Zellen auf Wanderzellen oder umgekehrt nicht ohne weiteres zulässig sind; schon deshalb, weil die Identität der Wanderzellen und der ausgewanderten weissen Blutkörper oder Lymphkörper nicht immer eine ausgemachte ist, vielmehr mannigfache Anhaltspunkte für die Möglichkeit der Abstammung solcher Wanderzellen von mobil gewordenen fixen Zellen, beziehungsweise deren Theilungsproducten vorliegen.[1]

Die grosse Menge der Mitosen in den lymphatischen Organen scheint uns aber doch die Annahme zu rechtfertigen, dass die Zellvermehrung der weissen Blutkörperchen durch Mitose die für die Blutbildungsstätten normale und typische darstellt.

Dass andere Theilungsmodi, sei es durch einfache Abschnürung oder durch indirecte Fragmentirung (nach Arnold) ausserhalb[2] der Blutbildungsstätten an leukocytären Zellen vorkommen, müsste nach den Untersuchungen Arnold's immerhin noch angenommen werden.

Von Bildern, welche der Leukoblastentheilung Löwit' (divisio indirecta per granula) entsprochen hätten, habe ich mich an Schnitt- und an Trockenpräparaten nicht überzeugen können. Ich kann aber die Darstellung dieser Theilung nach Löwit auch deshalb nicht acceptiren, weil ich betreffs der Structur der Kerne der weissen Blutkörperchen zu einer Anschauung gelangt bin, welche mit der Löwit's nicht übereinstimmt.

---

[1] J. Arnold: Arch. f. mikr. An. Bd. XXX, S. 270 und 289.

[2] Vgl. W. Pfitzner: Zur path. Anat. d. Zellkernes. Virch. Arch. 103, 1886, S. 275 (292).

Erklärung der Abbildungen.

af. I. Schnitt von der Milz des Triton (Chromsäure, Safranin).

a: rothes Blutkörperchen. *b*: junges, rothes Blutkörperchen. *c*: weisses Blutkörperchen (theilungsreife Mutterzelle). *d*: weisses Blutkörperchen. *e*: Mitose, durch den Schnitt getroffen. *f*: Sternform (gequollen). *i, o, g*: Kranzform; *g*: Übergang zur Sternform *k, l, p, n.* — *q, r, h, m*: Tochtersterne; *m* verquollen. In einigen Mitosen der Deutlichkeit halber Schleifen ausgelassen. Gez. bei Reichert's homog. Imm. $^{1}/_{15}$.

af. II. Karyokinetische Blutzellen aus der Milz des Frosches. Trockenpräparat, erhitzt, Flemming'sches Gem., Safranin.

1: Theilungsreife ruhende (weisse) Blutzelle. 2 u. 3: Knäuelphasen. 4, 5: Übergänge zu 6, 7: Kranzform. 8: Sternform. 9, 10, 11: Übergänge zu 12: Metakinese. 13: Tochtersterne. 14: Tochterknäuel. 15: Tochterzellen.

af. III. Aus der Milz vom Triton und Frosche.

1, 3: Theilungsreife ruhende (weisse) Blutzellen vom Triton und Frosche. Trockenpräp., Flemming'sches Gem., Safranin. 2: Enger Knäuel (vom Frosche); unten im Kerne Nucleolusrest. Trockenpräp. 4: Segmentirter Mutterknäuel (Triton) Trockenpräp., Chromsäure, Goldchlorid. 5: Dichter Knäuel nach Rabl. Triton; Chromsäure, Safranin (Schnitt). 6, 7: (Triton, Trockenpräp., Flemming'sches Gem., Safranin) Übergänge zu 8 (Trockenpräp.) und 9 (Schnitt): Kranzformen. 10: Sternform des Mutterkernes (Schnitt, Triton; Flemming'sches Gem., Safranin). 11: Sternform des Mutterkerns, von der Seite gesehen. (Schnitt, Triton: Chromsäure, Safranin). 12: Übergang (Schnitt, Triton; Flemming'sches Gem., Safranin; Zelleib konnte nicht sicher abgegrenzt werden) zu 13: Metakinese. (Trockenpräp., Frosch; Flemming'sches Gem., Safranin). 14, 15: Tochtersterne (Trockenpräp., Triton; Chromsäure, Goldchlorid). 16: Tochterknäuel (Trockenpräp., Triton; Chromsäure, Goldchlorid).

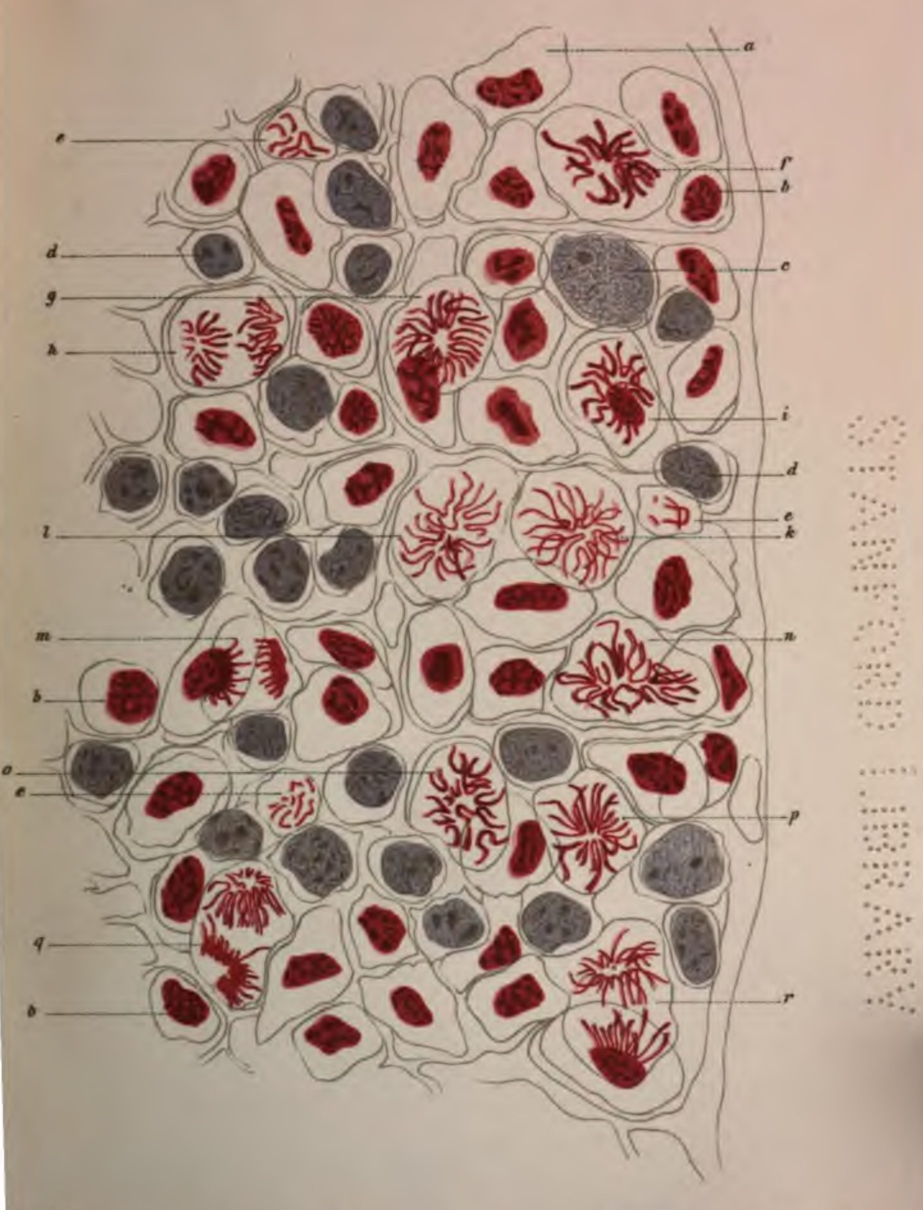
af. IV.

1, 2: Einkernige Leukocyten aus der Milz vom Frosche. (Trockenpräp., welches mit Aurantia und Methylenblau gefärbt wurde.) 3: Eosinophile Zelle; Milz vom Frosche. Trockenpräp., Eosinglycerin. 4: Mastzelle aus leukämischem Blute. Trockenpräp.

Dahlia. 5: Erythrocyt. 6: Theilungsreife weisse Blutzelle. 7: Stadium des enggewundenen Knäuels. 8: Stadium des lockeren Knäuels. 9: Kranzform. 10: Sternform. 11: Metakinese. 12: Tochtersterne. 13, 14,: Tochterknäuel. 15, 16, 17: Tochterzellen. (5—17 aus Trockenpräp. d. Milzsaftes v. Frosche; Aurantia-Methylenblaufärbung). 18: Erythrocyt. Rothes Knochenmark vom Meerschweinchen, Trockenpräp.; Aurantia-Methylenblaufärbung. 19: Schmidt-Semmer'sche Körnerkugel des Pferdeblutes. Trockenpräp., Azoblau. 20: Theilungsreife wesse Blutzelle. 21: Enger Knäuel. 22: Lockerer Knäuel. 23: Kranzform. 24 Tochterknäuel. 25: Tochterzelle. (20—25: Rothes Knochenmark vom Meerschweinchen, Trockenpräp., Aurantia-Methylenblaufärbung.)

Taf. V.

1—12: Quellende Erythrocyten aus Trockenpräparaten. 13: Erythrocyt; Milz vom Triton; Chromsäure, Schnitt, Safranin. 14: Tochterzelle (Milzsaft vom Triton. Trockenpräp., Flemming'sches Gemisch, Safranin) kurz nach der Theilung. 15, 16, 17, 18, 19: Trockenpräp. Übergänge zu den rothen Blutkörperchen. 20, 21, 26: inTheilung tretende Tochterzellen (Frosch). 20, 21: Trockenpräp. 26: aus einem Schnitte einer mit Flemming'scher Lösung behandelten Milz. 22, 23, 24, 25, 27: Einkernige Leukocyten der Milz (vom Frosche und Triton); Flemming'sches Gemisch. Schnitt. 28, 29, 30, 31, 39: Feingranulirte Leukocyten vom Frosche und Triton. (28, 29 gez. bei Reichert's hom. Imm. $^1/_{20}$.) 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 40: Spindelzellen von v. Recklinghausen (37 gezeichn. bei Reichert's hom. Imm. $^1/_{20}$). Aus Trockenpräp.

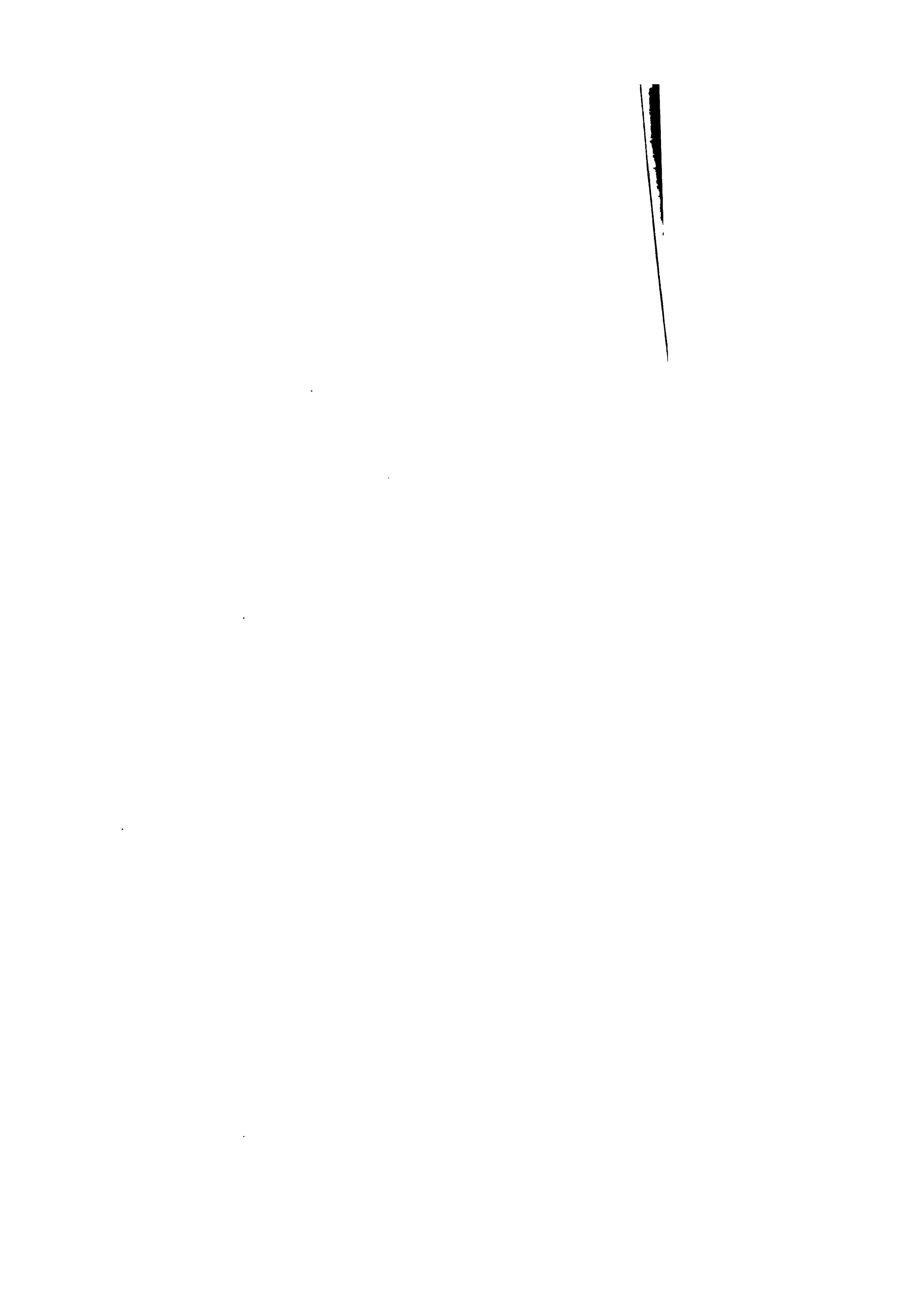


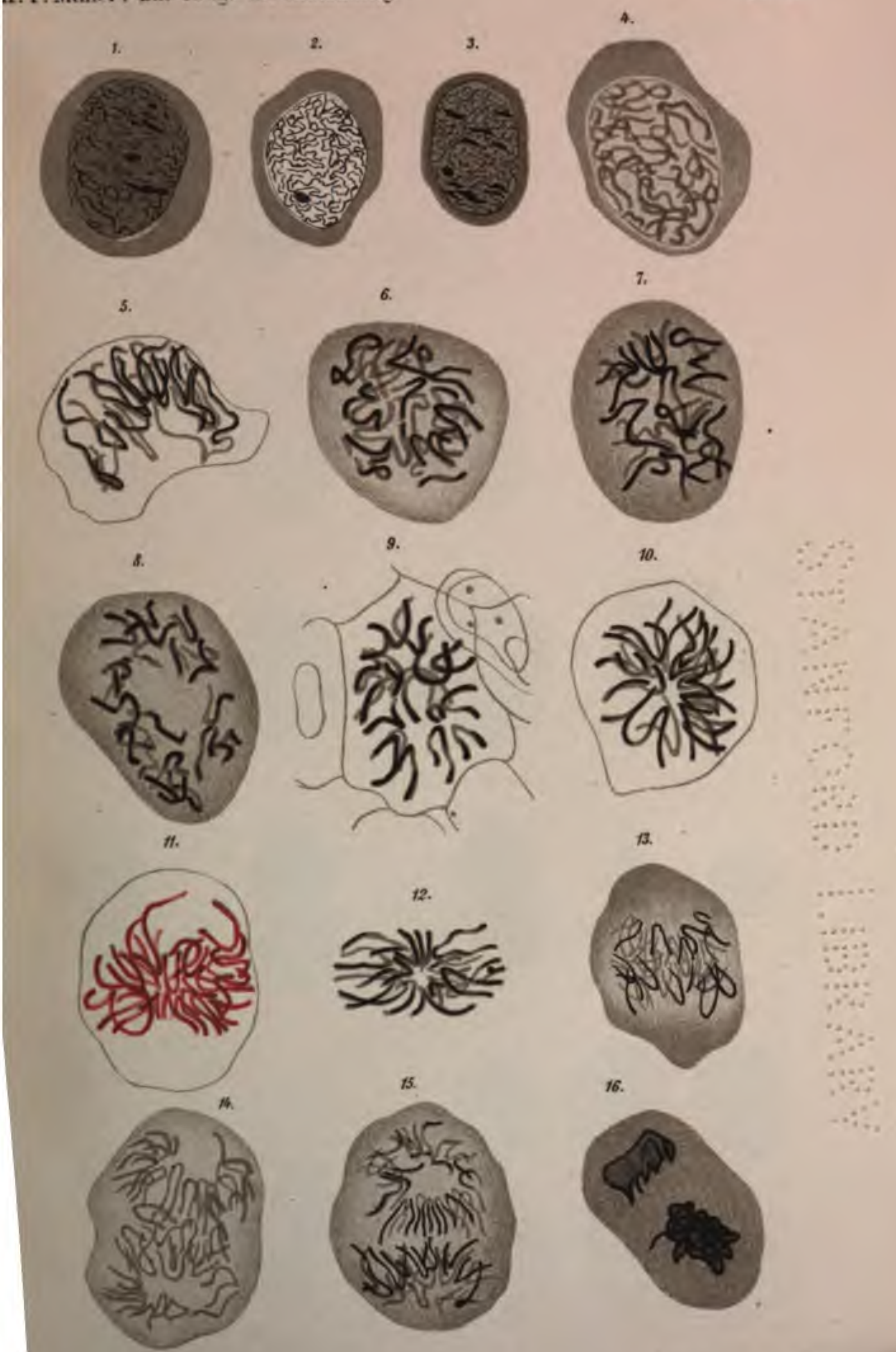
Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien, VII. Bez.



lin.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien, VII. Bez.



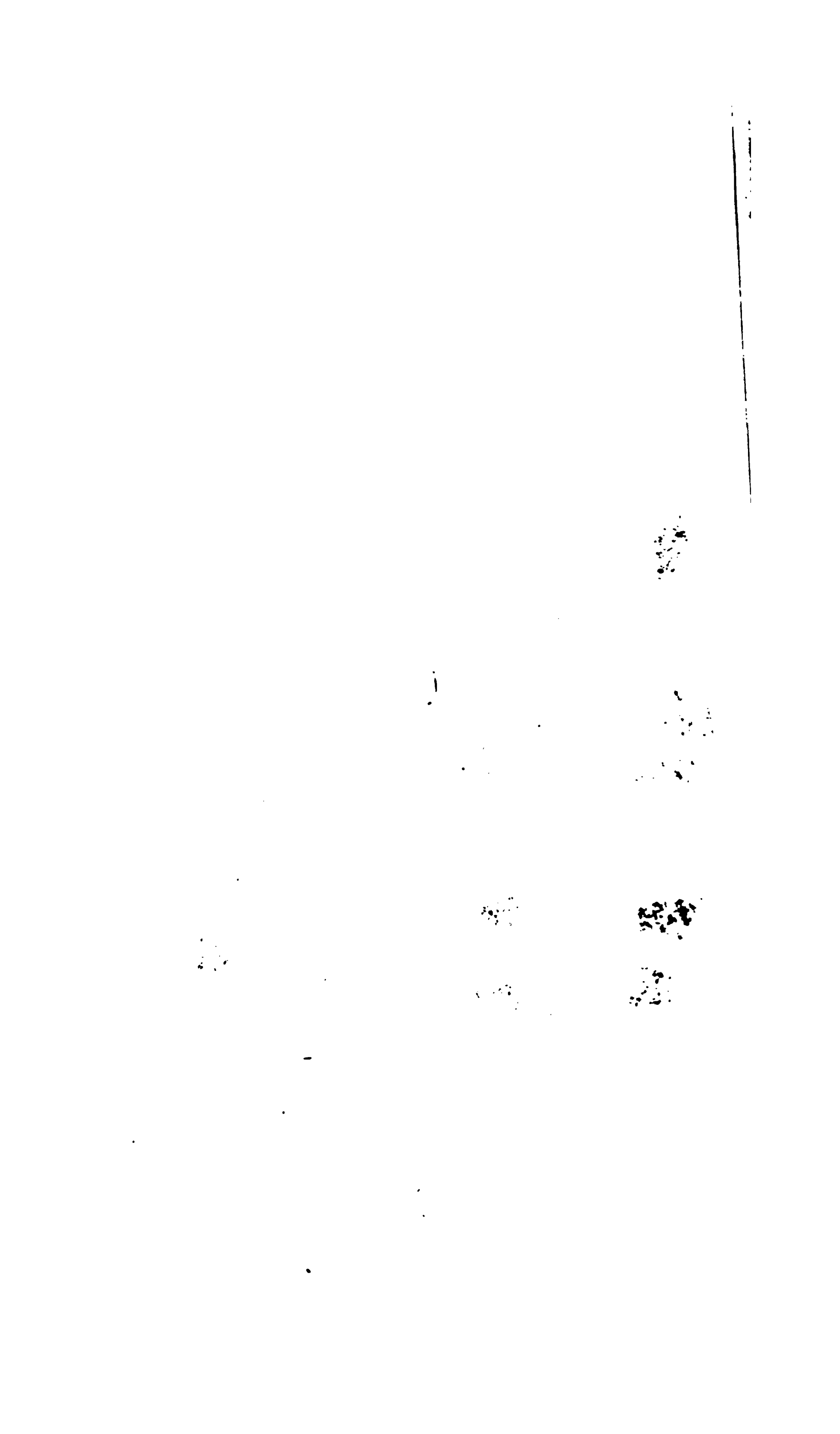


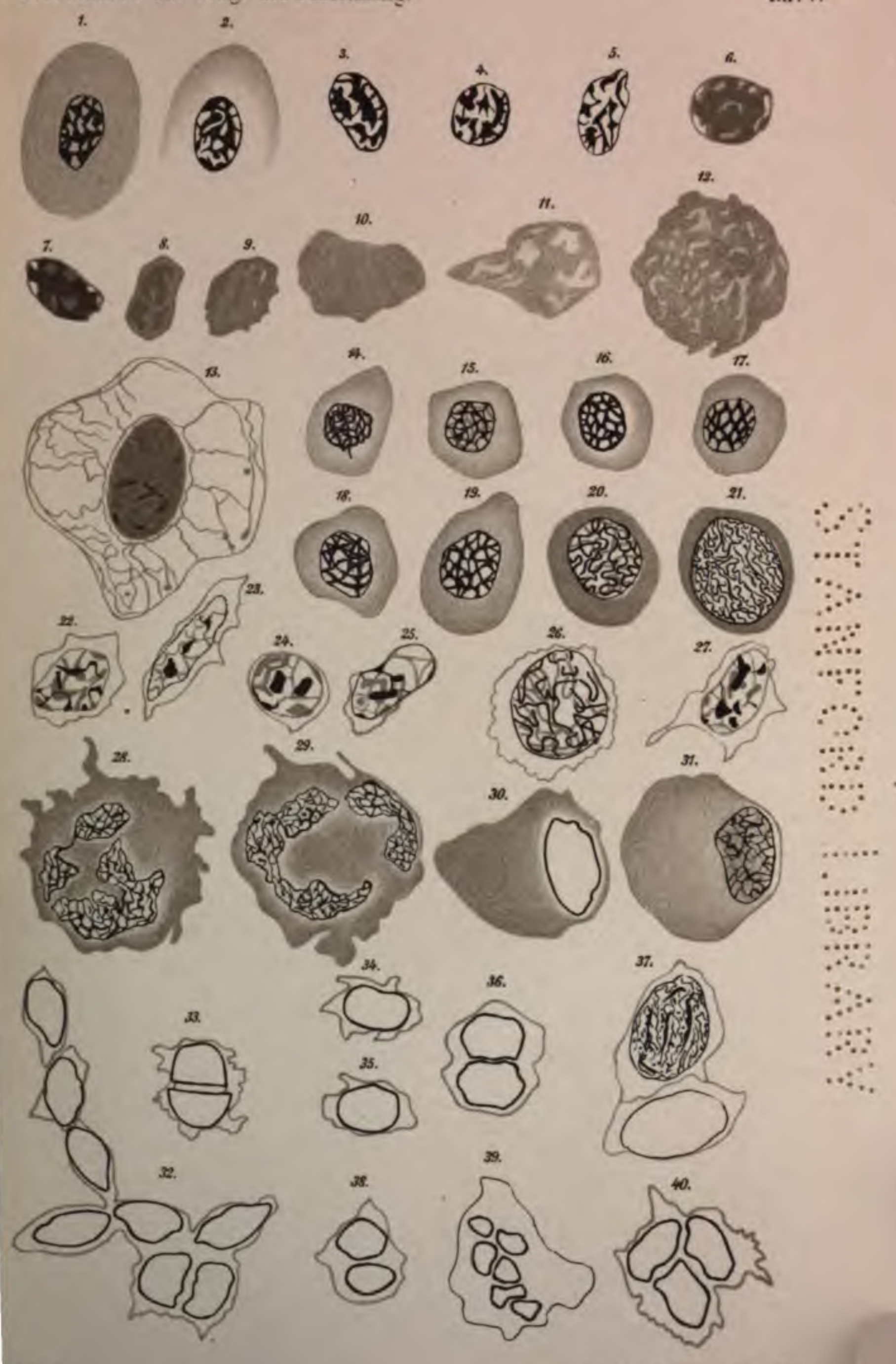
delin.

Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien, VII. Bez.



...r delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien, VII. Bez.





tor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth, Wien VII. Bez.



XV. SITZUNG VOM 21. JUNI 1889.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft I—III (Jänner—März 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte, ferner das Heft IV (April 1889) des 10. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Sigmund Exner in Wien dankt für die Zuerkennung des Ig. L. Lieben'schen Preises und Herr Prof. Dr. H. Hertz in Bonn für die Zuerkennung des A. Freiherr von Baumgartner'schen Preises.

Das British Museum (Natural History) in London dankt für die Betheilung mit akademischen Publicationen.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Eine Eigenschaft der Entwicklung einer ganzen Function nach den Näherungsnennern von gewissen regulären Kettenbrüchen."

Herr Prof. J. V. Janovsky an der k. k. Staatsgewerbeschule in Reichenberg übersendet eine Abhandlung: „Studie über Azo- und Azoxytoluole." (II. Mittheilung).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Der geologische Bau der Insel Kasos," von Herrn Gejza Bukowski in Wien.
2. „Theorie der Elektricität," von Herrn Johann Gerstberger in Krakau.

Der Secretär theilt mit, dass durch die Herren Nicol. Mihanovics aus Buenos-Ayres und Lloyd-Inspector Herrn L. D. Schulze Nachrichten von Herrn k. k. Hauptmann-Auditor Zapałowicz aus Patagonien eingelaufen sind.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Einige Beobachtungen über den Durchgang der Elektricität durch Gase und Dämpfe,“ von Dr. Conrad Natterer.
2. „Über Hexamethylphloroglucin,“ von Dr. Otto Margulies.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. J. Herzig: „Studien über Quercetin und seine Derivate. (V. Abhandlung.) Rhamnin und Xanthorhamnin.“

Herr Prof. v. Barth überreicht ferner eine Abhandlung: „Zur Kenntniss des Hämatoporphyrins und des Bilirubins,“ von den Herren Prof. M. Nencki und A. Rotschy in Bern.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine von Dr. H. Koller im physikalischen Cabinete der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit: „Über den elektrischen Widerstand von Isolatoren bei höherer Temperatur“.

Ferner überreicht Herr Prof. v. Lang eine Abhandlung: „Messungen des normalen Potentialgefälles der atmosphärischen Elektricität in absolutem Maasse“, von J. Elster und H. Geitel in Wolfenbüttel.

Herr Prof. Dr. A. Penck an der k. k. Universität in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Der Flächen-Inhalt der österreichisch-ungarischen Monarchie.“

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Haynald, L., Denkrede auf Edmund Boissier. Gehalten in der Plenarsitzung der ungarischen Akademie der Wissenschaften am 26. November 1888. Budapest, 1889; 4°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

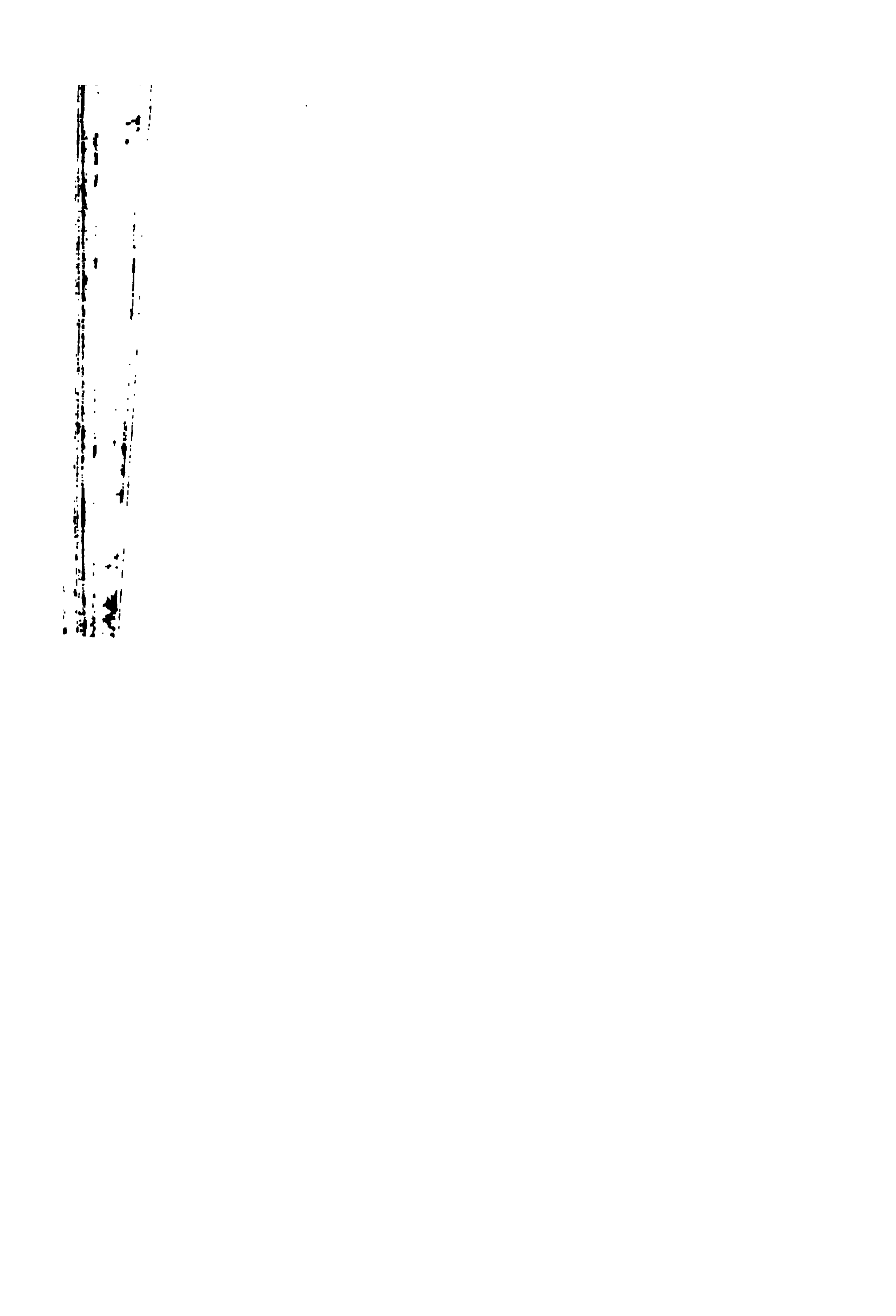
KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. VII. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie, des Menschen und der Thiere; sowie aus jenem der theoretischen Medicin.



XVI. SITZUNG VOM 4. JULI 1889.

Der Secretär legt den eben erschienenen 53. Band der Denkschriften, ferner das Heft V (Mai 1889) der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer in Wien übersendet zwei Arbeiten, u. zw.:

1. Eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Assistenten Edmund Ehrlich, betitelt: „Oxydation der *o*-Zimmtcarbonsäure."
2. Eine von M. Gläser und Th. Morawski in Bielitz ausgeführte Untersuchung, betitelt: „Über die Einwirkung von Bleihyperoxyd auf einige organische Substanzen in alkalischer Lösung."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Untersuchungen über die Entstehung der Harnsäure im Säugethier-Organismus", von Prof. Dr. J. Horbaczewski in Prag.
2. „Uber die Hypothese, welche der Poisson'schen Theorie des Schiffsmagnetismus zu Grunde liegt", von Prof. Vincenz v. Giaxa in Lussinpiccolo.
3. „Über eine Verallgemeinerung des Fermat'schen Satzes," von Dr. Max Mandl in Wien.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor a. d. k. k. Lehrer-Bildungsanstalt in Linz, übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Zur Systematik der Gallmilben."

Der Secretär legt einen für die Denkschriften bestimmten Aufsatz von E. Naumann und M. Neumayr: „Zur Geologie und Paläontologie Japans," vor.

Das w. M., Herr Professor Wiesner, überreicht eine in Gemeinschaft mit Herrn Dr. H. Molisch im pflanzen-physiologischen Institute der k. k. Wiener Universität ausgeführte Arbeit über den Durchgang der Gase durch die Pflanzen.

Das w. M. Hofrath Prof. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Fritz Fuchs: „Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Kohlensäure nach dem Volum".

Der Vorsitzende, Herr Prof. J. Stefan, überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere."

Herr Prof. Dr. Franz Toula von der k. k. technischen Hochschule in Wien überreicht eine am Institute der Lehrkanzel für Mineralogie und Geologie der genannten Hochschule, von seinem Assistenten Herrn August Rosiwal ausgeführte Arbeit, welche den Titel trägt: „Zur Kenntniss der krystallinischen Gesteine des centralen Balkan".

Herr Josef Popper überreicht eine Abhandlung: „Über die Vorausberechnung der Verbrennungs- oder Bildungswärme bei Knallgas und anderen Gasgemengen".

Herr Dr. S. Zeisel überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. Von I. Herzig und S. Zeisel. (IV. Mittheilung.) Desmotrope Bromteträthylphloroglucine."

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über Dithiocarbonsäure des Resorcins und Pyrogallols."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Cialdi Alessandro, Sul moto ondoso del mare e su le correnti di esso, specialmente su quelle littorali. Roma, 1886; 8°. (Eingesendet von Herrn Marquis Anatole de Caligny).

XVII. SITZUNG VOM 11. JULI 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft I (Jänner 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Die Anthropologische Gesellschaft in Wien übermittelt die Einladung zu der vom 5. bis 10. August d. J. in Wien stattfindenden gemeinsamen Versammlung der Deutschen- und der Wiener Anthropologischen Gesellschaft.

Das c. M. Herr Prof. V. v. Ebner übersendet eine Arbeit aus dem histologischen Institute der k. k. Universität in Wien von dem Assistenten dieses Institutes Dr. J. Schaffer: „Über den feineren Bau fossiler Knochen“.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Über complexe Primzahlen“.

Herr Prof. Dr. Veit Graber in Czernowitz übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Vergleichende Studien über die Embryologie der Insecten und insbesondere der Musciden“.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung des c. M. Prof. Franz Exner: „Beobachtungen über atmosphärische Elektricität in den Tropen,“ I.

Prof. v. Lang übergibt ferner eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Josef Tuma, dieselbe führt den Titel: „Über Beobachtung der Schwebungen zweier Stimmgabeln mit Hilfe des Mikrophones“.

Das w. M. Hofrath v. Barth überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Über Oxydationsproducte des Chinoïdins," von Dr. H. Strache.

2. „Zur Chemie der Gerbsäuren," von C. Etti.

Herr Dr. J. v. Hepperger, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Integration der Gleichung für die Störung der mittleren täglichen siderischen Bewegung des Biela'schen Kometen durch die Planeten Erde, Venus und Mercur".

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine in Gemeinschaft mit Herrn Fleissner ausgeführte Arbeit: „Über Alkylirung von Oxychinolin".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Cora Guido, Cenni generali intorno ad un viaggio nella Bassa Albania (Epiro) ed a Tripoli di Barberia. Torino. 1875; 4°.

Untersuchungen über die Entstehung der Harnsäure im Säugethierorganismus

von

J. Horbaczewski.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1889.)

I. Über den Einfluss des acrylsauren Natrons auf die Harnsäureausscheidung beim Menschen.

Da die Harnsäure ein Derivat der Acrylsäure ist und beim Menschen nach Einnahme grösserer Gaben von Glycerin, aus welchem Acrylsäure durch Wasserabspaltung leicht entsteht, in vermehrter Menge ausgeschieden wird,[1] war es denkbar, dass sich dieselbe im Säugethierkörper auf synthetischem Wege aus Acrylsäure und einem stickstoffhältigen Derivate, z. B. Harnstoff bildet. Es wurde ein diesbezüglicher Versuch angestellt, indem einem im Stickstoffgleichgewichte befindlichen jungen Manne acrylsaures Natron gereicht und die ausgeschiedene Harnsäure bestimmt wurde. Der Versuch bestätigte die ausgesprochene Erwartung nicht.

Im Nachfolgenden sind die Resultate des Versuches, der einiges Interesse doch vielleicht beanspruchen dürfte, kurz mitgetheilt.

Die tägliche Nahrung des Versuchsmannes bestand aus:

1. Wurst 200 *g* mit	8·26 *g* N
2. Brod circa 200 *g* mit.......	2·75 *g* N
3. Käse 50 *g* mit	2·39 *g* N
4. Bier 1000 cm^3 mit	0·65 *g* N
5. Butter 50 *g* mit	0·10 *g* N
6. Reis 100 *g* mit.............	0·98 *g* N
7. Kochsalz 2 *g*	—
Zusammen...	15·13 *g* N.

[1] J. Horbaczewski und F. Kaněra, Über den Einfluss von Glycerin, Fett und Zucker auf die Harnsäureausscheidung. Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wissensch., Bd. 93, II. Abth., April-Heft.

(Die Wurst wurde für den ganzen Versuch auf einmal bereitet. Aus Kornmehl, dessen Stickstoffgehalt bestimmt wurde, wurde für jeden Versuchstag ein Laibchen Brod gebacken. Schweizerkäse, Butter und Reis wurden für den ganzen Versuch angekauft.) Nachdem der Versuchsmann sich mit obiger Nahrung durch einige Tage ernährt hatte, wurde mit der Gesammt-Stickstoff- und Harnsäurebestimmung im Harne und der Bestimmung des Stickstoffs in den Fäces begonnen, und zwar wurde der Stickstoff volumetrisch, die Harnsäure nach Ludwig bestimmt. Nach sechs Normaltagen erhielt der Versuchsmann an drei nachfolgenden Tagen acrylsaures Natron. Dasselbe erwies sich (in den dargereichten Gaben wenigstens) als nicht giftig und wurde ohne alle Beschwerden vertragen. Die Versuchsergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Versuchstag	Harn in 24 Stunden					Fäces in 24 Stunden		Körpergewicht in *kg*	Es wurde Acrylsäure eingenommen in Form von acrylsaurem Natron
	Menge in cm^3	Specifisches Gewicht	Reaction	Gesammtstickstoff *g*	Harnsäure *g*	Menge *g*	Stickstoff *g*		
1	1960	1·013	Stark sauer	11·90	0·604	50·35	1·25	54·90	—
2	1050	1·025	„	13·28	0·639	50·35	1·25	—	—
3	1510	1·017	„	14·49	0·653	50·35	1·25	—	—
4	1560	1·014	„	13·10	0·637	50·35	1·25	—	—
5	1200	1·025	„	14·65	0·672	50·35	1·25	55·20	—
6	1690	1·018	„	14·82	0·696	50·35	1·25	—	—
7	1710	1·016	Sauer	13·25	0·686	50·35	1·25	—	0·25 *g*
8	870	1·025	Schwach alkalisch	11·18	0·440	50·35	1·25	—	1·0 *g*
9	1940	1·011	„	13·77	0·582	50·35	1·25	55·00	2·0 *g*
10	1630	1·015	Schwach sauer	14·88	0·603	50·35	1·25	—	—

An den sechs Normaltagen schied der Versuchsmann pro die durchschnittlich 13·71 *g* im Harne und 1·25 *g* in Fäces = 14·96 *g* Gesammtstickstoff aus, während in der täglichen Nahrung 15·13 *g* Stickstoff enthalten waren. Es befand sich daher der Versuchsmann annähernd im Stickstoffgleichgewichte. Harnsäure hat derselbe in der Normalperiode durchschnittlich pro Tag 0·65 *g* ausgeschieden. Das Verhältniss der Harnsäure zum Gesammtstickstoff im Harne ist wie 1 : 21·08. Nach Einnahme des acrylsauren Natrons gelangten im Mittel pro Tag 13·27 *g* Stickstoff im Harne und 0·58 *g* Harnsäure zur Ausscheidung. Das Verhältniss der Harnsäure zum Harnstickstoff ist wie 1 : 22·90. Man ersicht aus den mitgetheilten Resultaten, dass nach Einnahme des acrylsauren Natrons die ausgeschiedene Harnsäuremenge absolut und relativ vermindert ist. Der Grund dieser Verminderung dürfte durch die Wirkung des kohlensauren Natrons bedingt sein, da der Harn an zwei Acrylsäuretagen schwach alkalisch reagirte und etwas kohlensaures Natron enthielt. Über die Schicksale des acrylsauren Natrons im Körper ist aus dem Versuche nicht viel Sicheres zu entnehmen, wahrscheinlich oxydirt sich dasselbe im Körper zu kohlensaurem Natron und wird als solches durch den Harn ausgeschieden.

II. Über das Verhalten der Harnsäureausscheidung bei der Lebercirrhose.

Die Untersuchungen von Minkovski[1] ergaben, dass die Leber bei Vögeln an der Harnsäurebildung sich wesentlich betheiligt, und dass die Harnsäure wahrscheinlich in derselben, und zwar auf synthetischem Wege aus Milchsäure und Ammoniak entsteht. Bei Säugethieren spielt die Leber eine wichtige Rolle bei der Harnstoffbildung, wie die in neuerer Zeit ausgeführten Versuche lehrten. Ob die Leber beim Säugethier auch an der Harnsäurebildung irgendwie betheiligt ist, ist nicht bekannt. Die Prüfung dieser Frage am Säugethiere bietet, abgesehen von verschiedenen Momenten, schon aus diesem Grunde Schwierigkeiten, weil es nicht leicht ist, ein passendes Versuchsthier zu finden. Um über diese Frage einigen Aufschluss zu erhalten, wurde die

[1] Über den Einfluss der Leberexstirpation auf den Stoffwechsel. Archiv für experim. Path. u. Pharmacol., 21.

Harnsäureausscheidung beim Menschen bei einer Erkrankung, die mit Vernichtung des Lebergewebes einhergeht, geprüft, da die Annahme berechtigt ist, dass die Harnsäureausscheidung bei einer derartigen Erkrankung vermindert sein muss, wenn die Harnsäurebildung in der Leber stattfindet, oder wenn die Leber an diesem Processe überhaupt irgendwie theilnimmt. Es wurden in zwei Fällen von hochgradiger Lebercirrhose, die ein lethales Ende nahmen, Bestimmungen der Harnsäure (nach Ludwig) und des Gesammtstickstoffes (volumetrisch) im Harne vorgenommen. Die Patienten befanden sich im hiesigen allgemeinen Krankenhause an der zweiten medicinischen Klinik des Herrn Prof. Maixner, der die grosse Freundlichkeit hatte, alles zu veranlassen, dass die Versuche ausgeführt werden konnten und die nothwendigen Daten über den Krankheitsverlauf und Ausgang mitzutheilen.

Die Kranken erhielten während des Versuches die gewöhnliche gemischte Spitalskost, während die medicamentöse Behandlung zu dieser Zeit bei denselben ausgesetzt wurde.

Erster Fall.

Forejt, 41 Jahre alt, wurde auf die Klinik am 11. März 1888 aufgenommen. Patient ist angeblich seit sieben Monaten krank, Potator, schlecht genährt, Muskulatur atroptisch, trockene Epidermis, Ödem der unteren Extremitäten. Unterleib bedeutend vergrössert (Umfang 111 *cm*), bis zum Epigastrium mit freier Flüssigkeit gefüllt. Temperatur normal. Die Leberdämpfung beginnt am fünften Rippenknorpel (beziehungsweise fünften Rippe- und reicht 4 *cm* tief hinab; Milz bedeutend vergrössert. Appetit gering. Täglich zwei weiche Stühle. Am 20. März wurden aus der Bauchhöhle 14 *l* seröser Flüssigkeit durch Punction entleert, worauf die Leber bedeutend heruntersank. Der Rand derselben ist stumpf, die Oberfläche mässig körnig. Am 16. April abermalige Punction mit Entleerung von 17·75 *l* Flüssigkeit, worauf sich Frösteln, Erbrechen und Diarrhoë einstellten. 28. April abermals Erbrechen, Patient apathisch. 3. Mai abermalige Punction mit Entleerung von 17·25 *l* Flüssigkeit. 6. Mai Collapstemperatur, cholaemische Symptome, Erbrechen, Tod.

Klinische Diagnose: Cirrhosis hepatis.

Die Section bestätigte die klinische Diagnose (Leberdurchmesser: 19·5, 16 und 6·5 *cm*).

Bei der chemischen Analyse des Harnes wurden folgende Resultate erhalten:

Datum	Harnmenge in 24 Stunden, cm^3	Specifisches Gewicht	Reaction	Harnsäure in 24 Stunden *g*	Gesammtstickstoff in 24 Stunden *g*	Verhältniss der Harnsäure zum Stickstoff	
1888 14./3.	460	1·029	Sauer	0·5023	8·33	1 : 16·6	
15./3.	450	1·029	„	0·4401	7·11	1 : 16·2	
16./3.	440	1·027	„	0·3120	6·36	1 : 20·4	
17./3.	440	1·028	„	0·3709	6·96	1 : 18·8	
18./3.	410	1·029	„	0·3739	6·97	1 : 18·6	
19./3.	430	1·027	„	0·4356	8·15	1 : 18·7	
20./3.	1320	1·014	„	0·4884	9·56	1 : 19·6	Punction um 9 Uhr Früh.
21./3.	670	1·019	„	0·4637	7·91	1 : 17·02	

Zweiter Fall.

Tomek, 28 Jahre alt, wurde am 11. September 1888 auf die Klinik aufgenommen. Patient litt seit drei Jahren mehrere Male an Haemataemesis. Potator, anämisch, schlecht genährt, trockene Epidermis, Unterleib bedeutend vergrössert (Umfang 107 *cm*). In der Bauchhöhle, 3 *cm* über dem Nabel reichend freie Flüssigkeit. Leberdämpfung vom fünften Rippenknorpel (beziehungsweise sechster Rippe) bis 2 *cm* oberhalb des Rippenbogens. Herz normal, Temperatur normal, Milz bedeutend vergrössert. Linksseitiger Hydrothorax. Am 28. September 1888 wurden durch Punction 10·5 *l* seröser Flüssigkeit entleert. Die Punctionen mussten öfters wiederholt werden und zwar am 18. November (12·5 *l* Flüssigkeit), am 18. December (16·5 *l* Flüssigkeit), am 9. Jänner 1889 (19 *l* Flüssigkeit), am 4. Februar 1889 (15·5 *l* Flüssigkeit), am 23. Februar 1889 (16 *l* Flüssigkeit), am 3. April 1889 (19·5 *l*

Flüssigkeit), am 18. April 1889 (15·5 *l* Flüssigkeit). Am 20. April 1889 trat Collaps ein und Tod.

Klinische Diagnose: Cirrh. hepatis, tumor lienis chron., hydrops univers.

Die Section bestätigte die klinische Diagnose (Lebergewicht 760 *g*).

Die Analyse des Harns ergab folgende Resultate:

Datum	Harnmenge in 24 Stunden, cm^3	Specifisches Gewicht	Reaction	Harnsäure in 24 Stunden *g*	Gesammtstickstoff in 24 Stunden *g*	Verhältniss der Harnsäure zum Stickstoff	
1888 14./12.	460	1·017	Sauer	0·344	4·89	1:14·2	
15./12.	470	1·020	„	0·361	5·85	1:16·2	
16./12.	270	1·022	„	0·210	3·64	1:17·3	
17./12.	410	1·021	„	0·270	4·44	1:16·5	
18./12.	350	1·021	„	0·257	4·88	1:15·1	Punction um 6 Uhr Abends.
19./12.	500	1·022	„	0·385	6·29	1:16·1	
20./12.	280	1·023	„	0·290	4·75	1:16·4	

Bei Beurtheilung der Frage, ob auf Grund der mitgetheilten Resultate auf eine Verminderung oder Vermehrung der Harnsäureausscheidung geschlossen werden kann, kommt nur das relative Verhältniss der Harnsäure zum Gesammtstickstoff in Betracht. Wenn auch zugegeben werden muss, dass dieser Modus der Beurtheilung nicht ganz sicher ist, und dass die Feststellung einer normalen Mittelzahl, beziehungsweise des oberen und unteren Grenzwerthes für das Verhältniss der Harnsäure zum Gesammtstickstoff nicht sehr leicht ist, so muss doch dieser Weg als der einzig mögliche gewählt werden.

Für den ersten untersuchten Fall ergibt sich das Verhältniss der Harnsäure zum Gesammtstickstoff im Mittel aller Versuchstage wie 1:18·11 (Maximum 1:16·15, Minimum 1:20·4). Im zweiten Falle ist das Verhältniss im Mittel 1:16·4 (Maximum

1 : 14·2, Minimum 1 : 17·3). Die auf Grund zahlreicher Beobachtungen bei Gesunden gefundenen Verhältnisszahlen schwanken innerhalb ziemlich weiter Grenzen, so dass das Verhältniss der Harnsäure zum Harnstoff wie 1:40 bis 1:60, oder auf Gesammtstickstoff umgerechnet, wie 1:19 bis 1:28 angenommen werden muss.

Aus dem Vergleiche dieser Zahlen mit den bei den obigen Versuchen erhaltenen geht hervor, dass bei der Lebercirrhose die relative Menge der zur Ausscheidung gelangenden Harnsäure nicht vermindert ist. Eher ist der Schluss gestattet, dass die Harnsäure in vermehrter Menge ausgeschieden wird. Wenn nun bei einer Erkrankung, bei der das Lebergewebe schwindet, normale oder eher grössere als normale Harnsäuremengen gebildet werden, so kann mit grösster Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass beim Menschen in der Leber die Harnsäure nicht entsteht, und dass die Leberfunction mit der Harnsäurebildung überhaupt nicht zusammenhängt. Man wird in dieser Ansicht bestärkt, wenn man die Resultate der Bestimmungen des Harnstoffes bei verschiedenen Lebererkrankungen berücksichtigt. So ergaben die Beobachtungen von Hallervorden[1] und Stadelmann,[2] dass bei Lebererkrankungen, die mit Vernichtung des Lebergewebes einhergehen, die Harnstoffausscheidung vermindert, die Ammoniakausscheidung dagegen vermehrt ist. Da sich in der Leber Harnstoff bildet, sind diese Resultate vollkommen erklärlich. Würde sich in der Leber des Menschen auch Harnsäure bilden, so müssten auch ähnliche Ausscheidungsverhältnisse für die Harnsäure gefunden werden.

III. Über die Bildung der Harnsäure aus der Milzpulpa und Blut.

Es ist schon seit langer Zeit bekannt, dass an Leukämie leidende Kranke abnorm grosse Mengen von Harnsäure (mitunter über 5 *g* pro 24 Stunden) durch den Harn ausscheiden. Diese abnorme Harnsäurebildung bei der Leukämie suchte man unter

---

[1] Über Ausscheidung des Ammoniaks im Urin bei pathologischen Zuständen. Archiv für experim. Path. und Pharm., 12.

[2] Über Stoffwechselanomalien bei einzelnen Lebererkrankungen Deutsches Archiv für klin. Med., 33.

Anderem auch mit der bei dieser Erkrankung auftretenden bedeutenden Vermehrung der weissen Blutkörperchen im Blute, der für diese Krankheit am meisten charakteristischen anatomischen Veränderung in Zusammenhang zu bringen, ohne dass es gelungen wäre, einen experimentellen Beweis zu erbringen, dass ein solcher Causalnexus thatsächlich besteht. Unter Zugrundelegung dieser naheliegenden Annahme und in weiterer Consequenz unter Voraussetzung, dass die Leucocythen auch in der Norm beim Säugethiere sich an der Harnsäurebildung betheiligen, wurden diesbezüglich directe Versuche unter möglichster Einhaltung von Bedingungen, wie sie im Thierkörper statthaben, angestellt.

Als Versuchsmateriale dienten zunächst die in grosser Menge Leucocythen enthaltende Milzpulpa und defibrinirtes Blut von Kälbern,[1] die im vollkommen frischen Zustande, noch thierwarm zu Versuchen verwendet wurden. Die Milz wurde rasch ausgequetscht (das Pressen ist nicht durchführbar), die erhaltene Pulpa sofort mit dem Blute möglichst gut gemischt, die Mischung in eine etwa 1 *l* fassende Drechsel'sche Waschflasche hineingegeben, in einen auf etwa 37—40° C. erwärmten Brutofen hineingestellt und durch dieselbe ein langsamer Luftstrom (1 bis $1^1/_2$ *l* Luft pro Stunde) geleitet. Das Erwärmen auf die obengenannte Temperatur und Durchleiten von Luft dauerte 5 bis 8 Stunden, worauf die Mischung über die Nacht im langsam auskühlenden Brutofen ruhig stehen blieb. Nun wurde dieselbe auf Harnsäure geprüft, während eine zweite Probe, die die gleiche Menge desselben Blutes und derselben Pulpa enthielt, als Controlprobe auf Harnsäure sofort verarbeitet wurde.

Die Harnsäurebestimmungen wurden folgendermassen ausgeführt: Das Gemisch von Milzpulpa und Blut wurde in die vier-

---

[1] Bei der Wahl der Thierspecies ergaben sich manche Schwierigkeiten. Schliesslich wurden doch Versuche mit Milz und Blut von Kälbern ausgeführt, da anzunehmen war, dass man dabei am sichersten zu entscheidenden Resultaten gelangt, weil junge, sich mit Milch nährende Kälber (wie Wöhler, Nachr. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1849, fand) reichlich Harnsäure produciren, und ferner, weil zu erwarten war, dass die Zellen dieser jungen Organismen einen regen Stoffwechsel haben werden. Bei der Beschaffung auch dieses Materials ergaben sich leider ziemlich bedeutende Schwierigkeiten.

bis fünffache Menge einer siedenden, etwa 1% Kochsalzlösung hineingegossen, die Flüssigkeit mit Essigsäure schwach angesäuert, aufgekocht und kochend heiss durch Faltenfilter filtrirt. Der Niederschlag wurde nach dem Abtropfen der Flüssigkeit (sammt Filtern) wieder in siedendes Wasser hineingeworfen, aufgekocht und wieder filtrirt, worauf diese Operation noch einmal wiederholt wurde und alle erhaltenen Filtrate auf etwa 200 bis 300 *cm*³ eingeengt wurden. Von dem sich nach dem Eindampfen gewöhnlich in geringer Menge abscheidenden Niederschlage wurde die Flüssigkeit heiss filtrirt, nach dem Auskühlen schwach ammoniakalisch gemacht mit einem Gemisch von ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur ausgefällt und weiter nach der Methode von Ludwig verfahren, indem der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag in der Wärme mit Schwefelnatrium zersetzt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, eingedampft, die abgeschiedene Harnsäure abfiltrirt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, getrocknet, hierauf mit Schwefelkohlenstoff und dann mit Äther gewaschen, bis zur Constanz getrocknet und gewogen wurde. Es kam manchmal vor, dass mit der abgeschiedenen Harnsäure sich auch etwas Schwefelsilber ausschied. In diesem Falle wurde die Harnsäure in einigen Tropfen reiner Lauge gelöst, filtrirt, worauf das angesäuerte Filtrat nach dem Eindampfen meistens reine Harnsäure lieferte. Manchmal war auch die auf diese Weise abgeschiedene Harnsäure noch immer nicht rein, und in diesem Falle musste die Fällung mit ammoniakalischer Silberlösung und Magnesiamixtur noch einmal wiederholt werden, wobei der zersetzte Niederschlag immer vollkommen reine Harnsäure gab.

Eine Reihe in der angegebenen Weise ausgeführter Versuche ergab zweifellos die Thatsache, dass aus der Milzpulpa und dem Blute unter den oben erwähnten Verhältnissen sich wirklich Harnsäure bildet, denn während im frischen Blute und in frischer Milzpulpa entweder gar nicht bestimmbare oder nur eben bestimmbare Spuren von Harnsäure vorhanden sind, findet man in einer eben solchen Probe derselben nach mehrstündigem Erwärmen auf etwa 40° C. und Durchleiten von Luft nicht ganz unbeträchtliche Mengen. Die nachfolgende Tabelle enthält die erhaltenen Resultate.

Versuchsnummer	Verwendete Blutmenge in g	Verwendete Milzpulpamenge in g	Erwärmt auf 37—40° C. und Luft durchgeleitet durch	Nach dem Erwärmen ist die Mischung gestanden durch	Gefundene Harnsäuremenge in mg	In der Controlprobe gefundene Harnsäuremenge in mg
1	295	35	7 Stunden	15 Stunden	34·2	Quantitativ nicht bestimmbare Spuren
2	413	60	8 "	11 "	59·2	
3	450	60	7 "	15 "	61·7	
4	450	60	5 "	8 "	48·1	
5	450	45	6 "	13 "	51·9	—
6	500	70	7 "	14 "	76·8	—
7	320	40	6 "	15 "	39·7	—
8	400	45	6 "	14 "	48·7	1·5
9	400	100	7½ "	12 "	143·7	—

Erwägt man, dass im Säugethierorganismus unter normalen Verhältnissen nur relativ geringe Harnsäuremengen gebildet werden und anderseits, dass die Versuchsbedingungen nicht so günstig sind wie im lebenden Organismus, so müssen die bei den Versuchen erhaltenen Harnsäuremengen ziemlich bedeutend erscheinen.

Die erhaltenen Resultate ergeben zunächst, dass die Menge der gebildeten Harnsäure ceteris paribus von der verwendeten Pulpamenge und der Versuchsdauer abhängt.

Dass die Milzpulpa bei dieser Harnsäurebildung eine sehr wesentliche Rolle spielt, geht aus folgenden Versuchen, bei denen Blut und Pulpa und parallel Blut allein in Versuchen verwendet wurde, hervor.

450 *g* Blut und 60 *g* Milzpulpa gaben beim Versuche 61·7 *mg* Harnsäure (Versuchsnummer 3 der Tabelle), während 450 *g* desselben Blutes allein bei ganz gleicher Behandlung 2·0 *mg* Harnsäure lieferten.

450 *g* Blut und 45 *g* Milzpulpa gaben beim Versuche 51·9 *mg* Harnsäure (Versuchsnummer 5 der Tabelle), während 450 *g* desselben Blutes bei gleicher Behandlung 1·3 *mg* Harnsäure lieferten.

500 *g* Blut und 70 *g* Milzpulpa gaben beim Versuche 76·8 *mg* Harnsäure (Versuchsnummer 6 der Tabelle), während 500 *g* desselben Blutes bei gleicher Behandlung 1·2 *mg* Harnsäure lieferten.

Diese Versuche ergeben zweifellos, dass hauptsächlich die Milzpulpa Stoffe enthält, aus welchen sich durch Einwirkung des Blutes Harnsäure bildet, und die daher zweckmässig als Vorstufen der Harnsäure bezeichnet werden können. Dieselben lassen sich auch durch kochendes Wasser aus der Milzpulpa extrahiren, wie folgender Versuch zeigt:

Milzpulpa wurde mit verdünnter Kochsalzlösung und Wasser ausgekocht, die Lösung ziemlich stark eingedampft, von der geringen Menge des nach dem Eindampfen abgeschiedenen Niederschlages abfiltrirt und die erhaltene concentrirte, klare Lösung in zwei gleiche Theile getheilt. Die eine Hälfte der Lösung wurde mit 500 *g* frischen Blutes vermischt und in üblicher Weise durch 7 Stunden erwärmt und durch 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die andere Hälfte wurde auf den Harnsäuregehalt geprüft. Die mit Blut digerirte Extracthälfte lieferte 25·3 *mg*, während die zweite, sofort auf Harnsäure verarbeitete 6·3 *mg* Harnsäure enthielt und 500 *g* Blut allein, ebenso wie die erste behandelt, nur 1·2 *mg* Harnsäure gaben. Es lassen sich demnach aus der Pulpa durch siedendes Wasser Stoffe extrahiren, die durch Einwirkung des Blutes Harnsäure liefern.

Über die Natur dieser Verbindungen konnten noch keine eingehenden Versuche angestellt werden; vor Allem muss hier an Nucleine und deren Zersetzungsproducte (Xanthinkörper) gedacht werden, worüber weitere Versuche Aufschluss geben werden.

Es dürfte wohl kein Zweifel darüber bestehen, dass nur die lymphatischen Elemente der Milz, die die Hauptmasse der Milzpulpa ausmachen, diese Vorstufen der Harnsäure bilden, da die Annahme, dass dieselben auch in den neben diesen Elementen in der Pulpa enthaltenen Gewebetrümmern der Milz, die hauptsächlich aus Bindegewebe und elastischem Gewebe neben einer geringen Menge von Muskeln bestehen, gebildet werden sollten, ganz unwahrscheinlich ist. Um einen stricten Beweis in dieser Hinsicht zu liefern, wäre es nothwendig, diese lymphatischen Elemente im reinen Zustande zu isoliren und mit denselben directe Versuche anzustellen. Die Ausführung derartiger Ver-

suche stösst aber auf unüberwindliche Schwierigkeiten, da keine Methode bekannt ist, nach welcher diese Elemente im reinen Zustande erhalten werden könnten, ohne dass dieselben bei der Reinigung abgetödtet, und ohne dass Bestandtheile derselben ausgewaschen werden würden. Ein solcher Versuch ist daher von vorneher aussichtslos. Directe diesbezüglich angestellte Versuche führten auch zu keinem entscheidenden Resultate.

Es wurde schon oben erwähnt, dass in drei Fällen Blut allein zu Versuchen verwendet, und dass dabei auch eine geringe Harnsäurebildung beobachtet wurde, indem bei diesen Versuchen im Ganzen 2 *mg*, respective 1·3 *mg*, respective 1·2 *mg* Harnsäure erhalten wurden. Aus diesen Versuchen kann der Schluss gezogen werden, dass sich auch im Blute die Vorstufen der Harnsäure in geringer Menge bilden und ferner, dass dieselben nicht in den rothen Blutkörperchen entstehen. Bedenkt man nämlich, dass die rothen Blutkörperchen 40—50% des Blutgewichtes ausmachen dürften (genauere Analysen des Kalbblutes scheinen nicht vorzuliegen), so müsste sich aus dieser Menge der rothen Blutkörperchen, da bei den Versuchen 450—500 *g* Blut verwendet wurden, jedenfalls mehr Harnsäure bilden, wenn berücksichtigt wird, dass nach Zusatz von 30—40 *g* Milzpulpa zum Blute eine mehr als zehn- oder zwanzigfache Harnsäuremenge erhalten wird. Die geringe Harnsäurebildung im Blute allein erklärt sich aber am einfachsten dadurch, dass im Blute eine geringe Menge von Leucocythen enthalten ist, die eine geringe Menge von Vorstufen der Harnsäure, die dann zu Harnsäure werden, produciren, was auch von vorneher erwartet werden muss.

Es sei gestattet, hier noch über einige Beobachtungen, die die erwähnte Harnsäurebildung aus Milzpulpa, respective aus den lymphatischen Elementen derselben und dem Blute einigermassen beleuchten, zu berichten.

Bei diesem Processe spielt auch das Blut anscheinend eine nicht unwesentliche Rolle, denn als 45 *g* frische Milzpulpa statt mit Blut mit 450 *g* etwa einprocentiger Kochsalzlösung vermischt, auf Bluttemperatur erwärmt und mit Luft in üblicher Weise behandelt wurden, wurden aus denselben nur 7·4 *mg* Harnsäure erhalten, während 45 *g* derselben Pulpa mit 450 *g* Blut gemischt und ebenso behandelt 51·9 *mg* Harnsäure lieferten. Eine sichere

Deutung dieses Befundes ist vorläufig kaum möglich — wahrscheinlich dürften die Unterschiede der Resultate beider Versuche hauptsächlich dadurch bedingt sein, dass die lebendigen Elemente der Pulpa durch Kochsalzlösung ziemlich rasch abgetödtet werden, während dieselben im frischen Blute durch längere Zeit lebendig erhalten werden und daher mehr Stoffwechselproducte zu produciren in der Lage sind.

Eine wesentliche Rolle spielt bei diesem Processe die Temperatur. In einer Mischung frischen Blutes und frischer Milzpulpa bildet sich zwar auch bei Zimmertemperatur Harnsäure, jedoch ist die Menge derselben viel geringer, als wenn man die Mischung auf 37—40° C. erwärmt.

413 *g* Blut und 60 *g* Milzpulpa gaben nach dem Erwärmen und Durchleiten von Luft 59·2 *mg* Harnsäure (Versuchsnummer 2 der Tabelle), während eine ebensolche Quantität von Blut und Pulpa, die während der ganzen Versuchsdauer bei Zimmertemperatur (15—20° C.) gestanden sind, nur 7·0 *mg* Harnsäure lieferten.

Ein ebenso ausgeführter Versuch mit 450 *g* Blut und 60 *g* Milzpulpa ergab 48·1 *mg*, respective 5·0 *mg* Harnsäure.

Ein weiterer Versuch mit 450 *g* Blut und 45 *g* Milzpulpa ergab 51·9 *mg*, respective 7·8 *mg* Harnsäure.

Die Frage, ob bei diesem Processe der Sauerstoff eine Rolle spielt, wäre nach den erhaltenen Resultaten zu bejahen. Es ergab sich zunächst, dass die Harnsäure sich auch dann bildet, wenn das Gemisch von frischem Blute und frischer Milzpulpa auf Bruttemperatur erwärmt wird, ohne dass durch die Mischung Luft geleitet werden müsste.

450 *g* Blut und 45 *g* Milzpulpa auf 40° C. durch 6 Stunden erwärmt und mit Luft behandelt, dann durch 19 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, gaben 51·9 *mg* Harnsäure, während eine gleiche Probe desselben Blutes und derselben Pulpa, ebenso behandelt, aber ohne Luftdurchleiten, 49·7 *mg* Harnsäure lieferten.

500 *g* Blut und 70 *g* Pulpa durch 6½ Stunden auf 40° C. erwärmt und mit Luft behandelt, dann durch 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, gaben 76·8 *mg* Harnsäure, während die analoge Probe ohne Luftbehandlung 72 *mg* Harnsäure gab.

Es übt daher die Luftbehandlung keinen sehr grossen Einfluss auf die Harnsäurebildung, obzwar bei dieser Versuchsanordnung, wie es scheint, doch ein wenig mehr Harnsäure entsteht, wenngleich die Unterschiede sehr geringfügig sind.

Diese Versuche beweisen allerdings gar nicht, dass bei dem ganzen Processe der Harnsäurebildung der Sauerstoff keine Rolle spielt, weil bei den Versuchen immer frisches, mit Sauerstoff gesättigtes Blut verwendet wurde, welches jedenfalls mehr als genügende Mengen von Sauerstoff, die zur Bildung der erhaltenen Harnsäuremengen nothwendig wären, enthält. Wesentlich andere Resultate wurden erhalten, als das beim Versuche verwendete Blut durch Evacuiren venös gemacht wurde. Bei dieser Versuchsanordnung sank die Menge der gebildeten Harnsäure, jedoch nicht auf 0 herab, wahrscheinlich aber nur aus diesem Grunde, weil aus dem Blute der Sauerstoff in Ermangelung entsprechender Apparate zur vollständigen und raschen Evacuirung niemals vollständig entfernt werden konnte.

320 *g* Blut und 40 *g* Pulpa wurden in einer mit einem Hahn versehenen Drechsel'schen Waschflasche evacuirt, so dass das Blut venös wurde. Die Flasche wurde dann mit Wasserstoff gefüllt und durch 6 Stunden auf 40° C. erwärmt und durch 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei der Untersuchung wurden 9·7 *mg* Harnsäure gefunden, während die in üblicher Weise angestellte Controlprobe 37·7 *mg* Harnsäure lieferte.

Ein weiterer, in ähnlicher Weise mit 400 *g* Blut und 45 *g* Pulpa angestellter Versuch ergab 12·4 *mg*, respective 53·1 *mg* Harnsäure.

Aus diesen Versuchen kann daher der Schluss gezogen werden, dass bei dieser Harnsäurebildung die Anwesenheit von Sauerstoff nothwendig ist.

Weitere Versuche wurden angestellt, um den Einfluss von Chinin, benzoësaurem und salicylsaurem Natron auf die Bildung der Harnsäure aus Pulpa und Blut zu prüfen, da, wie bekannt, diese Substanzen die Harnsäurebildung beim Menschen ziemlich bedeutend beeinflussen. Die Resultate diesbezüglicher Versuche können kurz dahin zusammengefasst werden, dass die erwähnten Verbindungen dem Gemisch von Blut und Pulpa in einer Menge

von etwa $1-4^0/_{00}$ zugesetzt, die Harnsäurebildung nicht aufheben. Die erhaltenen Versuchsresultate zeigten zwar keine genügende Constanz, um sichere Schlüsse aus denselben ziehen zu können, scheinen aber zu ergeben, dass durch die erwähnten Verbindungen die Bildung der Harnsäure aus Pulpa und Blut überhaupt nicht wesentlich modificirt wird.

Einen grossen Einfluss auf die Harnsäurebildung übt das Erhitzen der Pulpa auf 100° C. Verwendet man nämlich bei einem Versuche eine Partie einer ganz frischen, noch lebendige Elemente enthaltenden Pulpa und beim zweiten Versuche eine zweite Partie derselben Pulpa nach dem Erhitzen derselben auf 100° C., so erhält man im zweiten Falle viel weniger Harnsäure.

450 *g* Blut und 60 *g* auf 100° C. erhitzte Milzpulpa gaben nach dem Erwärmen und Durchleiten von Luft durch 5 Stunden und nachherigem Stehenlassen durch 8 Stunden 16·0 *mg*, während die Controlprobe, enthaltend dieselbe Menge Blut, aber nichterhitzte Milzpulpa, nach derselben Behandlung 78·1 *mg* Harnsäure lieferte.

450 *g* Blut und 45 *g* auf 100° C. erhitzte Milzpulpa gaben nach dem Erwärmen und Durchleiten von Luft durch 6 Stunden und nachträglichem Stehen durch 13 Stunden 32·3 *mg*, während die Controlprobe desselben Blutes und derselben Milzpulpa nach ebensolcher Behandlung 51·9 *mg* Harnsäure gab.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei der Behandlung der erhitzten Pulpa mit frischem Blute weniger Harnsäure entsteht als bei Verwendung von frischer Pulpa. Es ist nicht anzunehmen, dass durch einfaches Erhitzen der Pulpa auf 100° C. die Vorstufen der Harnsäure zerstört werden sollten, weil, wie oben berichtet, das durch Auskochen der Pulpa mit Wasser erhaltene und stark eingedampfte Extract, mit Blut behandelt, Harnsäure lieferte. Eine sichere Erklärung dieses Versuches ist vorläufig nicht möglich; vielleicht bilden sich in der frischen, lebendige Elemente enthaltenden Pulpa bei Behandlung mit Blut die Vorstufen der Harnsäure weiter, während die Bildung derselben in gekochter Pulpa aufgehoben ist, aus welchem Grunde im ersten Falle mehr, im zweiten Falle weniger Harnsäure gefunden wird.

Schliesslich muss noch über eine Beobachtung berichtet werden, die von Wichtigkeit ist. Die Harnsäure wird nämlich

bei der Fäulniss ziemlich rasch zerstört. Es wurden zu 500 *g* defibrinirten Kalbsblutes 200 *mg* harnsaures Natron zugesetz und das Blut durch 3 Tage bei 20—25° C. stehen gelassen, wobei dasselbe in Fäulniss gerieth. Die Untersuchung desselben ergab nur Spuren von Harnsäure. Ähnliches wurde auch mit der Milzpulpa beobachtet. Wurde Milzpulpa mit Blut gemischt, die Mischung mit fauler Flüssigkeit inficirt, auf 40° C. erwärmt und in der Wärme stehen gelassen, bis intensivere Fäulniss auftrat, so wurde schon nach 24 Stunden in derselben keine Harnsäure gefunden. Daraus geht hervor, dass man sich bei Anstellung der Versuche mit Pulpa und Blut vor intensiverer Fäulniss hüten muss, weil sonst sogar ganz negative Resultate erhalten werden können.

Die oben mitgetheilten Versuche wurden mit Milzpulpa und Blut von jungen Kälbern ausgeführt, können daher nicht ohne Weiteres auf den Menschen bezogen werden, da es sich möglicher Weise beim Menschen doch um andere Verhältnisse handelt. Um diese Frage zu prüfen, wurde ein Versuch mit Menschenblut und Menschenmilzpulpa angestellt. Das Blut wurde einem starken, an chronischem Eccem der Hände leidenden, sonst aber gesunden Manne durch Aderlass entzogen und defibrinirt. Die Milz stammte aus der Leiche eines an Tuberculose verstorbenen Mannes und war, wie selbstverständlich, nicht frisch.

300 *g* Menschenblut und 75 *g* Pulpa durch 9 Stunden auf 40° C. erwärmt und mit Luft behandelt, dann durch 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, gaben 8·6 *mg* Harnsäure, während in der sofort verarbeiteten Controlprobe (130 *g* desselben Blutes und 35 *g* derselben Pulpa) keine bestimmbare Menge der Harnsäure enthalten war. Es lieferte daher die Menschenmilzpulpa und Blut relativ viel weniger Harnsäure als bei analogen Versuchen mit Kälbermilzpulpa und Blut erhalten wurde. Der Versuch fiel aber doch positiv aus, woraus daher auf ähnliche Verhältnisse beim Menschen, wie sie beim Kalbe gefunden wurden, geschlossen werden kann. Die relativ geringe Harnsäurebildung dürfte sich zur Genüge dadurch erklären, dass die Milz nicht frisch war, und dass dieselbe der Leiche eines an

Auszehrung gestorbenen Menschen entstammte, was auch nicht gleichgiltig sein dürfte.

Nachdem die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche ergeben haben, dass bei Einwirkung frischen Blutes auf Milzpulpa, beziehungsweise die lymphatischen Elemente derselben, sich Harnsäure bildet, und nachdem andererseits durch zahlreiche Beobachtungen sichergestellt ist, dass bei der Leukämie, bei welcher Erkrankung die Zahl der lymphatischen Elemente (vor Allem der Leucocythen) im Blute bedeutend vermehrt ist, auch die Harnsäureausscheidung bedeutend vermehrt ist, ist der Schluss gerechtfertigt, dass der Grund der erwähnten Vermehrung der Harnsäurebildung wenigstens bei der linealen Leukämie durch die Anwesenheit einer grösseren als normalen Menge der lymphatischen Elemente im Blute liegt. Es wäre übrigens möglich, dass die Harnsäure zum Theile schon in der riesig vergrösserten Milz entsteht, jedoch jedenfalls nicht in grosser Menge, da in der Milz nur Spuren von Harnsäure gefunden werden.

Es ist naheliegend, diese Verhältnisse zur Erklärung der Harnsäurebildung beim Säugethiere in der Norm heranzuziehen und anzunehmen, dass die Harnsäurebildung beim Säugethiere auch in der Norm durch Einwirkung lebendigen Blutes auf die in demselben constant enthaltenen lymphatischen Elemente (vor Allem Leucocythen) erfolgt. Zu Gunsten dieser Annahme können folgende Thatsachen angeführt werden: Es ist bekannt, dass die Zahl der Leucocythen im Blute im nüchternen Zustande relativ gering ist, und dass dieselbe sofort nach der Nahrungsaufnahme bedeutend steigt. Die neueren Untersuchungen von Hofmeister und von seinem Schüler Pohl[1] ergaben, dass nach Aufnahme eiweissreicher Nahrung eine bedeutende „Verdauungsleucocythose" auftritt, die aber in kurzer Zeit abklingt.

Andererseits ergaben andere Beobachtungen, dass die Harnsäureausscheidung während des Hungers vermindert, sofort nach der Nahrungsaufnahme dagegen bedeutend vermehrt ist. Schon vor 35 Jahren beobachtete H. Ranke,[2] dass die Harnsäureausscheidung während des Hungers gering ist, dass dieselbe

[1] Archiv für experim. Path. und Pharm., 25.

[2] Beobachtungen und Versuche über die Ausscheidung der Harnsäure. Habilitationsschrift, München 1858.

nach der Nahrungsaufnahme sofort bedeutend steigt, um aber nach einigen Stunden auf ein geringes Maass abzufallen. In neuerer Zeit machte dieselbe Beobachtung Mareš,[1] der während des Hungers eine verminderte, sofort nach der Nahrungsaufnahme aber eine bedeutend vermehrte Harnsäureausscheidung, die aber nur kurze Zeit andauerte, fand. Diese Beobachtungen ergeben, dass zwischen der Menge der Leucocythen im Blute gesunder Menschen und der Menge der von denselben durch den Harn ausgeschiedenen Harnsäure ein Parallelismus besteht. Ein ähnlicher Parallelismus ergibt sich, wenn man die Angaben über die Zahl der Leucocythen im Blute von Menschen verschiedenen Alters, Geschlechtes, Ernährung etc. mit den Angaben über die Ausscheidung der Harnsäure bei solchen Menschen vergleicht. Kinder haben mehr Leucocythen im Blute als Erwachsene, scheiden auch relativ mehr Harnsäure als Erwachsene aus. Frauen haben weniger Leucocythen im Blute, scheiden auch relativ weniger Harnsäure als diese aus. Gut genährte Individuen haben im Blute mehr Leucocythen als schlecht genährte, scheiden auch mehr Harnsäure als diese letzteren aus u. dergl. Diese Andeutungen mögen vorläufig genügen, um darzuthun, dass es nicht ungerechtfertigt ist, anzunehmen, dass beim Säugethiere auch in der Norm die Harnsäurebildung im Blute durch Einwirkung desselben auf die Leucocythen vor sich geht.

Die definitive Entscheidung dieser Frage, sowie die Deutung aller, die Harnsäureauscheidung bei verschiedenen Krankheiten und bei Einwirkung verschiedener Stoffe auf den Organismus betreffenden Befunde muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben.

An die oben mitgetheilten Versuche knüpfen sich so zahlreiche Fragen, dass die Lösung derselben längere Zeit erfordern dürfte.

Weitere Versuche sind bereits im Gange und dürften einige bald zur Mittheilung gelangen, so namentlich Versuche über das Verhalten der lymphatischen Elemente anderen Ursprunges, beziehungsweise der Organe, die dieselben enthalten, sowie über das Verhalten anderer Gewebselemente des Säugethierkörpers bei Einwirkung frischen Blutes.

---

[1] Sbornik lék., II, 1887.

Über den feineren Bau fossiler Knochen

von

Dr. Josef Schaffer,

Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Tafeln.)

Seit wir die verwickelte, feinere Structur des Knochengewebes genauer kennen, hat es noch Niemand versucht, diese Erfahrungen auf fossile Knochen zu übertragen und an diesen wieder zu finden, obwohl es durch frühere Untersuchungen bekannt war, wie gut viele fossile Knochen oft die feinsten, histologischen Details bewahren und obgleich wir sehen werden, dass das Experiment, welches die Natur mit manchem petrificirenden Knochen vorgenommen hat, ein werthvoller Beweis ist für unsere heutige Auffassung der feinsten Knochenstructur.

Die ersten Untersuchungen fossiler Knochen und Zähne, wodurch Agassiz [1]) und Owen [2]) eine neue und sehr bedeutende Richtung in der vergleichenden Wirbelthierphylogenese geschaffen haben, beschränkten sich naturgemäss zunächst auf die gröbere Morphologie derselben; aber schon diese Forscher betonen den guten Erhaltungszustand ihres Objectes, die Übereinstimmung der Structur fossiler Zähne mit der recenter, wobei sie aber nur äussere Formverhältnisse und Vertheilung und Anordnung von Schmelz, Dentin und Cement im Sinne hatten.

Selbst Quekett [3]) und Hasse [4]), von denen ausgedehnte Untersuchungen über fossile Knochen und Zähne vorliegen, machen

---

[1] Recherches sur les poissons fossiles. Neuchâtel 1833 — 1843.

[2] Odontography. London 1840 — 1845.

[3] Transactions of the Microskopical Society of London. Vol. II. 1849.

[4] Morphol. Jahrbuch. Bd. II. 1876.

keine genauere Angabe über die feinere Structur und begnügen sich zu erwähnen, dass die feinsten Höhlen der Knochen, einerseits die sogenannten Knochenkörperchen und die Gefässcanäle, anderseits die Höhlen des verkalkten Knorpels mit diesem oder jenem Füllsel erfüllt sind.

Aeby Ch. hat nun zuerst in einer Arbeit [1], der auch theilweise die vorangehenden Mittheilungen entnommen sind, eine grosse Reihe von fossilen Knochen und Zähnen genauer untersucht, um sich nach seinen Worten zunächst aus eigenem Augenschein ein Urtheil über die Vollkommenheit der Erhaltung zu bilden und wohl auch in der Hoffnung, entsprechend dem hohen geologischen Alter der ältesten Formen, auch Verschiedenheiten in der Structur im Vergleiche zu recenten Knochen zu finden. Bald jedoch wandte auch Aeby sein Augenmerk der Füllung der Zellhöhlen und Gefässcanäle zu und kam zu dem interessanten Ergebniss, dass die feinen Gewebslücken bei der Versteinerung sehr oft frei bleiben und dass dort, wo eine Ausfüllung stattfindet, die ausfüllende Masse von der petrificirenden verschieden ist, eine Erfahrung, welche auch meine Untersuchungen bestätigen. So kam Aeby auf Grund mikroskopischer Untersuchungen zu dem wichtigsten Resultate seiner Arbeit, nämlich zur richtigen Auffassung des Versteinerungsprocesses sklerosirter Gewebe, welcher nach ihm zwei wohl zu unterscheidende Vorgänge in sich schliesst: eine molekuläre Substitution der Grundsubstanz durch die petrificirende Masse, also eine chemische Metamorphose und eine rein mechanische Ausfüllung der gröberen und feineren Gewebelücken durch Mineralbestandtheile von Aussen, die jedoch auch nur eine partielle sein kann.

Mit der eigentlichen Histologie unserer Untersuchungsobjecte hat also auch das wichtige Ergebniss der Arbeit Aeby's nichts zu thun; wohl aber finden wir am Schlusse seiner Abhandlung zwei Bemerkungen, welche uns unmittelbar auf histologisches Gebiet führen, und welche ich daher besonders hervorheben muss.

Von Wichtigkeit ist die Mittheilung, welche Aeby über eine chemische Analyse fossiler Knochen und Zähne macht, aus welcher sich ergibt, dass die in den Hohlräumen abgelagerten Massen sich grösstentheils als Eisenverbindungen, und zwar in Form von Eisen-

[1] Arch. f. mikr. Anatomie. Bd. XV. 1878.

oxyd und Schwefelkies darstellen und dass ausserdem noch ein organischer Rest (bei den Zähnen von *Polyrhizodus, Pycnodus, Strophodus* und *Madriosaurus* 2—3 %) nachzuweisen sei.

Diese letztere Angabe mit der Bemerkung Aeby's zusammengehalten, dass die Fähigkeit der Doppelbrechung der untersuchten Gewebe (welche Untersuchung Prof. Valentin an Knochen von *Aceratherium* und Zahngewebe von *Madriosaurus* vorgenommen hatte) nicht die geringste Veränderung erlitten habe, gewinnt im Lichte der erweiterten Kenntnis über feinere Knochenstructur und die damit zusammenhängenden Polarisationserscheinungen ein besonderes Interesse und soll uns im Folgenden vorzüglich beschäftigen.

Wie allgemein bekannt, hat die polarisationsmikroskopische Untersuchung durch die Arbeiten v. Ebner's eine hervorragende Bedeutung für das Studium der Knochenstructur gewonnen, da man nun die innigen Beziehungen zwischen den mannigfachen Polarisationsbildern und dem feinsten Aufbaue ziemlich genau kennt. Leider wird die Wichtigkeit dieses Abhängigkeitsverhältnisses, welches auch für die anderen anisotropen Gewebe gilt, noch immer zu wenig gewürdigt.

Wer mit den Polarisationserscheinungen des Knochengewebes einigermassen vertraut ist, kann bei Knochenuntersuchungen aus denselben oft leicht auf vorhandene Structurverhältnisse schliessen, die vielleicht sonst nur durch eine umständliche und mühsame Präparation nachzuweisen sind.

Da auch wir uns im Folgenden des Öfteren des Polarisationsmikroskopos bedienen werden, so halte ich es für angezeigt, die wichtigsten Sätze, die bei der Untersuchung normalen Knochengewebes im polarisirten Lichte unzweifelhaft festgestellt worden sind, vorauszuschicken, wobei ich im Übrigen auf die Specialarbeiten v. Ebner's [1] verweise.

---

[1] Untersuchungen über das Verhalten des Knochengewebes im polarisirten Lichte, Sitzgsber. d. k. Akad 70. Bd. 1874. — Über den feineren Bau der Knochensubstanz, ibid. 72. Bd. 1875. Über Ranvier's Darstellung der Knochenstructur etc., ibid. 75. Bd. 1877. — Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organisirter Substanzen. Leipzig 1882. — Sind die Fibrillen des Knochengewebes verkalkt oder nicht? Arch. f. mikroskop. Anat. Bd. 29. 1887.

Die Knochensubstanz ist positiv, optisch einaxig doppelbrechend und die optische Axe fällt mit der Richtung der Fibrillen zusammen. Für lamelläres und parallelfaseriges Knochengewebe kann auch der lange Durchmesser der Knochenkörperchen als optische Axe gelten, da er hier mit der Fibrillenrichtung zusammenfällt [1]; beim geflechtartigen Knochengewebe ist eine solche Beziehung nicht vorhanden. Das positiv doppelbrechende Element ist die leimgebende Knochenfibrille.

Orientirt man also einen Knochenlängsschliff über eine Gypsplatte, die zwischen gekreuzten Nikols Rot. I. O. gibt, so dass die Fibrillenrichtung zusammenfällt mit der ersten Mittellinie der Gypsplatte, so wird er in steigenden Farben in der darauf senkrechten Richtung in sinkenden Farben erscheinen.

Wird ein reiner Querschliff auf diese Weise untersucht, so erscheinen die Havers'schen Lamellensysteme entweder in allen Azimuthen neutral, also in der Farbe der Gypsplatte, in welchem Falle die Fibrillen parallel dem Havers'schen Canale verlaufen, also am Querschliff noch rein quer getroffen werden, oder sie zeigen sogenannte negative Kreuze, wenn die Knochenfibrillen tangential und senkrecht gegen die Längsrichtung des Havers'schen Canals gestellt sind, in welchem Falle natürlich auch die optische Axe tangential läuft.

Schrägschliffe Havers'scher Lamellensysteme mit längslaufenden Fibrillen wirken einheitlich positiv oder negativ in Bezug auf die Längsaxe ihres elliptischen Querschnittes. Das ganze System erscheint also in steigender Farbe, gewöhnlich Blau II. O., wenn die Längsaxe der Ellipse in die Additionsrichtung fällt, dagegen in sinkender Farbe, gewöhnlich Gelb I. O., wenn sie darauf senkrecht steht. Lamellensysteme, die am Querschliffe Kreuze geben, zeigen sie auch am Schrägschliffe.

Schnitte durch entkalkten Knochen bieten wesentlich dieselben Erscheinungen dar.

Wie verhalten sich aber Schliffe, in denen die Fibrillen zerstört sind?

---

[1] Für einige fossile Knochen scheint diese Beobachtung nicht zu gelten. Vergl. S. 328 und 343.

Bei Valentin[1] finden wir darauf die merkwürdige Antwort, dass veraschte Längsschliffe theils positiv, theils negativ in Bezug auf die Längsaxe wirken. Die befriedigende Erklärung dieser eigenthümlichen Erscheinung hat erst v. Ebner gegeben, indem er den Nachweis lieferte[2], dass an den lufterfüllten Fibrillenröhrchen geglühter Knochen Beugungserscheinungen auftreten, welche durch Interferenz die gleichsinnigen Farben geben, wie sie durch die Doppelbrechung der Fibrillen des Knochens entstehen.

So zeigt ein Knochen, bei dem an Stelle der Fibrillen Luft getreten ist, unter dem Polarisationsmikroskope in der Additionslage ganz ähnliche steigende Farben, wie fibrillenhältige Knochen. Die Interferenzwirkung täuscht also hier eine scheinbare, positive Doppelbrechung vor.

Dass dem wirklich so ist, wird klar, wenn man die Bedingungen für das Auftreten von Beugungserscheinungen, das Wechseln von stärker und schwächer lichtbrechenden Stellen durch Zusatz immer stärker lichtbrechender, den Knochen gleichmässig durchdringender Flüssigkeiten möglichst entfernt.

Schon bei Zusatz von Wasser und Alkohol sinken die Farben; in Glycerin untersucht, erscheint der Schliff fast neutral und in Nelkenöl oder Canadabalsam endlich erscheinen die Schliffe, nachdem diese stark lichtbrechenden Substanzen die Hohlräume des Knochens gleichmässig erfüllt und die Veranlassung zu Beugungserscheinungen behoben haben, negativ doppelbrechend; die Stellen, welche vor der Zerstörung der Fibrillen in der Additionslage in steigenden Farben erschienen, erscheinen jetzt in den sinkenden und umgekehrt.

Die Doppelbrechung hat also durch die Zerstörung der Fibrillen eine gewaltige Veränderung, geradezu eine Umkehrung erlitten.

Und diese Erscheinung der negativen Doppelbrechung bleibt constant, durch welche Substanz immer man die Beugung behebt, was wiederum beweist, dass sie in dem optischen Charakter der verkalkten Kittsubstanz bedingt ist, die also für sich negativ einaxig doppelbrechend ist.

---

[1] Die Untersuchung der Pflanzen- und Thiergewebe im polarisirten Licht. Leipzig 1861. S. 261.

[2] Sind die Fibrillen des Knochengewebes verkalkt oder nicht? Arch. f. mikr. Anat. Bd. 29. S. 227 ff.

Die Zerstörung der Fibrillen erreicht man künstlich durch Veraschen, Auskochen in Wasser oder Alkalien in kurzer Zeit; in der Natur ging ein solcher Auflösungsprocess an den fossilen Knochen vor sich, nur wird hier die Intensität der Einwirkung durch die Länge der Zeit ersetzt.

Bereits Schlössberger[1] erwähnt bei der Besprechung der von v. Bibra hervorgehobenen Thatsache, dass Höhlenbärenknochen schon nach wenigen Minuten Leim geben (worauf wir noch zurückkommen), dass hier das Moment der Zeit die mangelnde Erhitzung ersetzt zu haben scheine, wie auch sonst dieses Moment bei chemischen Naturvorgängen, anscheinend schwache Agentien (Luft, Wasser) die stärksten, chemischen Wirkungen ausüben lässt.

Es ist also a priori recht gut denkbar, dass man fossile Knochen findet, an denen die Doppelbrechung entweder unverändert ist oder es wenigstens zu sein scheint, und zwar sind da drei Fälle möglich: 1. Entweder sind die Fibrillen in denselben erhalten, oder 2. es ist noch Leim in getrocknetem, gespanntem Zustande in den Fibrillenröhrchen, der dann natürlich auch im Sinne der Fibrillen wirkt, oder 3. die Fibrillen sind zerstört und an ihre Stelle ist Luft getreten, wobei dann eine fälschlich als unveränderte Doppelbrechung aufgefasste Interferenzerscheinung auftritt.

Überlegt man nun, welche dieser drei Möglichkeiten der Angabe Aeby's, beziehungsweise Valentin's zu Grunde gelegen haben mag, so spricht für die erste einerseits die bekannte Thatsache, dass die gute Erhaltung der Structur fossiler Knochen vielfach betont wurde, und anderseits die dünnen Fibrillen in engen Kalkröhrchen so wohl verwahrt sind, dass sie bekanntlich äusseren zerstörenden Einflüssen lange Widerstand leisten und noch in macerirten und lange unter der Erde gelegenen Knochen nachzuweisen sind.[2]

Gegen ein häufiges Vorkommen dieser Art, und zwar als viel stärkeres Argument, spricht jedoch die erwähnte, gewaltige, zer-

---

[1] Thier-Chemie. Leipzig und Heidelberg 1856. S. 20

[2] v. Ebner giebt in seiner S. 5 citirten Abhandlung S. 230 an, dass ein Schliff, der 7 Stunden bei 120° ausgekocht wurde, noch einige positiv wirkende Stellen zeigte, woraus er schloss, dass an diesen Stellen die leimgebenden Fibrillen noch nicht zerstört seien.

störende Wirkung so bedeutender Zeiträume, welcher unsere Objecte unterlegen haben.

Die zweite Annahme trifft für einzelne Fälle gewiss zu, was am deutlichsten aus der citirten Beobachtung v. Bibra's[1] hervorgeht, aber unmöglich kann man annehmen, dass die Zerstörung der leimgebenden Fibrillen bei allen fossilen Knochen gerade auf dieser Stufe stehen geblieben sei.

So bleibt uns für die überwiegende Mehrzahl der fossilen Knochen nur die dritte Annahme, in welchem Falle dann jedoch die Angabe Aeby's einer Berichtigung bedarf, wenn sie nicht mit den erläuterten Thatsachen in Widerspruch stehen soll. Ist die scheinbare Doppelbrechung eine positive, also von demselben optischen Charakter, wie beim unveränderten Knochen, so ist sie eben keine Doppelbrechung, sondern nur Interferenzwirkung; ist jedoch eine wirkliche Doppelbrechung vorhanden durch secundäre Einlagerung stark lichtbrechender, die Beugungserscheinungen aufhebender Mineralmassen, wie sie ja beim Versteinerungsprocesse vorkommt, so kann sie nur eine negative, also ebenfalls veränderte sein.

So war es der hauptsächlichste Zweck nachfolgender Zeilen, den Erhaltungszustand der Fibrillen bei fossilen Knochen der verschiedensten geologischen Epochen festzustellen.

Im Laufe der Untersuchungen haben sich aber auch eine Reihe anderer interessanter Fragen an unseren Objecten ergeben, welche jedoch nur so weit sie rein histologischer Natur sind, mit berücksichtigt werden sollen, während ich bei dem mir gesteckten Zeitmasse mancher anderen, nicht minder der genauen Untersuchung werthen Thatsache, als in andere Gebiete gehörig, nur beschreibend Erwähnung thun kann.

Ich gebe nun das Verzeichniss des untersuchten Materials, das ohne besondere Wahl zusammengestellt ist, der für mich wichtigen Anforderung aber genügt, Vertreter verschiedenster Perioden und Erhaltungszustände zu umfassen.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich an dieser Stelle dem Vorstande des hiesigen geologischen Universitäts-

---

[1] v. Bibra. Chemische Untersuchungen über die Knochen und Zähne. 1844. S. 400.

institutes, Herrn Prof. Suess und dessen Assistenten, Herrn Dr. Rodler für die gütige Beschaffung des Materials meinen besten Dank ausdrücke.

Betreffs der Methode bemerke ich nur, dass von sämmtlichen Knochen Dünnschliffe in zwei aufeinander senkrechten Richtungen angefertigt wurden, die Untersuchung aber auch an dünnen Splittern, ohne und mit mannigfacher Reagentienbehandlung, vorgenommen wurde.

Lias.

Ichthyosaurus. Adnet bei Salzburg. Wirbel und Röhrenknochen.

Obere Kreide. (Gosauschichten.)

Crocodilus proavus. Wirbel.
Crataeomus. Rippe.

Eocaen.

Halitherium veronense. Rippe. Oberitalien.

Oligocaen.

Halitherium Schinzi. Rippe. Mainz.

Miocaen.

Halitherium (crassum). Rippe. Niederösterreich.
Mastodon. Grosser Röhrenknochen. Niederösterreich.
Halitherium Christoli. Wirbel. Niederösterreich.

Jüngeres Miocaen.

Unbestimmter Wal. Wirbel. Niederösterreich.

Unterpliocaen.

Antilopenknochen. Pikermi.
Unbestimmter Röhrenknochen. Samos.

Jung-Pliocaen.

Hippopotamus. Rippe. Röhren- und Schädelknochen. Creta.

Diluvium.

a) Sus scropha, os palatinum.
b) Reh? os zygomaticum.
c) Unbestimmte Gesichtsknochen. Laibacher Moor.

Arvicola. Unterkiefer. Zuzlavic. Böhmen.

Ursus spelaeus. Alveole des Unterkiefereckzahns. Mährische Höhle.

Lias.

Ichthyosaurus. Wirbel- und Röhrenknochen. Fundort: Adnet bei Salzburg.

Bei makroskopischer Betrachtung zeigen die Schliffe ein rothes und ein schwarzes Geäder, welches letztere oft so dicht verflochten ist, dass der ganze Schliff schwarz, fast undurchsichtig erscheint.

Bei mikroskopischer Untersuchung findet man an vielen Schliffen keine Spur mehr von Knochenstructur, sondern eine undurchsichtige, von weissen, rothen und schwarzen Adern, hie und da auch von Bändern krystallinischen Kalkspaths durchsetzte oder besser zusammengesetzte Grundsubstanz, welche ihren ursprünglichen Knochencharakter nur mehr durch die noch erkennbare Anordnung der Havers'schen Canäle verräth.

An anderen Schliffen findet man in dieser veränderten Grundsubstanz spärliche Stellen, welche wohlerhaltene Knochenstructur zeigen und durch ihre Durchsichtigkeit sich lebhaft von der umgebenden, opaken Masse abheben.

An Querschnitten sieht man hier deutliche Lamellenanordnung um die Havers'schen Canäle, welche oft um so deutlicher wird, als die einzelnen Lamellen durch eigenthümliche Spalträume getrennt werden, welche theils Luft, theils braune Körnchen enthalten, die sich als identisch mit der Masse erweisen, welche zum Theil auch die Havers'schen Canäle und Knochenzellhöhlen erfüllt. Dort, wo die Lamellen auf grössere Strecken der Länge nach getroffen sind, kann man oft wohl auch eine deutliche Längsstreifung derselben bemerken, welche uns den für die polarisationsmikroskopische Untersuchung wichtigen Fibrillenverlauf anzeigt.

Ein eigenthümliches Gepräge verleihen diesem Knochen die Knochenzellhöhlen; sie sind oft auffallend gross, unregelmässig und lassen das relativ feste Verhältniss zwischen ihren drei Durchmessern, welches andere, lamelläre Knochen auszeichnet, ver-

missen. Sie gleichen darin mehr den Knochenzellhöhlen kindlichen Knochens, und zwar nicht nur in der Form, sondern, was bei der deutlich ausgeprägten lamellären Structur der Grundsubstanz besonders abweichend erscheint, auch in ihrer Vertheilung; es besteht keine bestimmte Richtung nach dem Fibrillenverlauf, oft liegen sie mit ihrem längsten Durchmesser schräg oder wohl gar quer zu demselben, ein Verhältniss, wie wir es sonst nur beim geflechtartigen Knochen kennen.

Was den Inhalt dieser Knochenzellhöhlen anlangt, so sind sie theils mit Luft, theils mit jenen dunkelbraunen oder rothen Massen erfüllt, welche wir in den Havers'schen Canälen finden. Die Knochencanälchen sind an meinem Präparat grösstentheils mit Kalk erfüllt; in den wenigen Fällen, wo sie nachzuweisen sind, contrastiren sie durch ihre Zartheit gegen die weiten Zellhöhlen.

Diese Reste von Knochengewebe besitzen nun noch eine ziemlich starke Doppelbrechung. Über der Gypsplatte Roth I. O. untersucht zeigen reine Querschliffe Havers'scher Systeme ein sogenanntes positives Kreuz, d. h. die in die Additionsrichtung fallenden Quadranten erscheinen in steigenden Farben, die darauf senkrechten in sinkenden. Aus dem in der Einleitung Mitgetheilten wissen wir, wie solche positive Kreuze zu deuten sind.

Havers'sche Systeme, der Länge nach getroffen und mit ihren Fibrillen der ersten Mittellinie der Gypsplatte parallel gestellt, zeigen lebhaft sinkende Farben, in der darauf senkrechten Richtung steigende.

Der Knochen ist also negativ doppelbrechend, er verhält sich, wie ein Knochen, dessen Fibrillen zerstört sind. Bei Salzsäurezusatz lösen sich solche Partien vollkommen auf.

Der weitaus überwiegende Theil des Knochens hat aber seine Structur verloren und erweist sich als stark depolarisirend, mit Ausnahme jener Gefässcanäle, welche mit krystallinischem Kalkspath erfüllt sind. So gelingt es also leicht, mittelst des Polarisationsmikroskopes den geringsten Rest erhaltener Knochenstructur nachzuweisen.

Betrachten wir nun diese veränderte Knochensubstanz näher, so fällt uns zunächst ihr undurchsichtiges, opakes Aussehen auf und die mannigfach dendritischen, schwarzbraunen und ziegel-

rothen Geflechte, welche sie durchsetzen. Aber selbst dort, wo sie vollkommen weiss erscheint, zeigt sie kein homogenes Ansehen, sondern bei starker Vergrösserung werden mannigfach gekrümmte und verschlungene Contouren wahrnehmbar, welche ganz regellos neben und durcheinander laufen.

Um einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung dieses sonderbaren Bildes zu gewinnen, müssen wir die Partien näher in Auge fassen, wo dieses veränderte Knochengewebe an wohl erhaltenes stösst. Da sieht man, meist von den Havers'schen Canälen oder einem dichten Geflecht um dieselben ausgehend, handschuhfingerförmige Aussackungen oder mit brauner Masse erfüllte kurze, oft gegabelte oder unregelmässig verzweigte Gänge in die durchsichtige Knochengrundsubstanz sich fortsetzen, welche in ihrem Verlaufe und an ihren Enden oft mässige, ampullenförmige Aussackungen besitzen und im Ganzen fast den Eindruck von Bohrgängen machen. Sie durchsetzen hier regellos die Knochensubstanz, ihre Structur unterbrechend, sind offenbar etwas von der verkalkten Grundmasse Verschiedenes und bilden überall dort, wo die Knochenstructur verloren gegangen ist, ein so dichtes Geflecht, dass ihre Wandungen nur durch eine äusserst spärliche Masse von Kittsubstanz, den letzten Rest der verkalkten Knochengrundsubstanz, getrennt werden. Nirgends jedoch kann man ein Verschmelzen ihrer Wände constatiren.

Versetzt man ein kleines Schliffstück oder einen Splitter dieser veränderten Knochensubstanz mit starker Salzsäure, so löst sich nur die Kittsubstanz, während die Ausgüsse der vermeintlichen Bohrgänge sammt den ihnen innig anhaftenden braunen und rothen Massen isolirt und durch die sich entwickelnde Kohlensäure auseinandergeschleudert werden, so dass man nun Form und Grösse derselben bequem studieren kann.

Es sind cylindrische, kurzfadenförmige, hie und da mit stumpfen Vortreibungen versehene Gebilde von schwankendem Durchmesser; aus 20 Messungen ergab sich als Mittel für denselben $6 \cdot 52 \mu$, als Maximum $11 \cdot 2 \mu$, als Minimum $2 \cdot 8 \mu$.

Über ihre Länge kann man keine genaueren Angaben machen, da sie durch die rapide Kohlensäureentwicklung meist abgerissen werden.

Bei der Beobachtung dieses Vorganges unter dem Mikroskope gelang es mir nie ein Lumen an diesen Fäden nachzuweisen, obwohl an vielen dunkle Körnchen wahrgenommen werden, die allem Anscheine nach Inhaltskörper sind, besonders dort, wo sie den ganzen Ausguss zu bilden scheinen; an anderen sieht man jedoch deutlich solche Körnchen nur äusserlich anhaften. Bringt man einige solche Fäden isolirt unter ein Deckglas und zerdrückt sie während der Beobachtung mit einer feinen Nadel, so zersplittern sie, wie dünne Glasfäden. Dementsprechend gelang es mir auch nie einen Doppelcontour oder Quersepta an ihnen zu entdecken. Ich kann diese Fäden also augenblicklich nur für solide Ausgüsse sonderbarer Bohrgänge im Knochen halten und erwähne zur Charakterisirung ihrer Natur nur noch als objective Befunde, dass sie von 30% Kalilauge arrodirt und endlich fast ganz aufgelöst werden, dass auch kochende, concentrirte Salzsäure dieselben zerstört und dass sie unter dem Polarisationsmikroskope keine nachweisbare Doppelbrechung zeigen, ein Befund, der bei einer genaueren Bestimmung ihrer Natur nicht ausser Acht gelassen werden darf, ebensowenig, wie die schliessliche Beobachtung, dass sie manche Havers'sche Gefässcanäle, deren Contouren noch deutlich sind, so dicht erfüllen, wie sie anderswo an Stelle der verkalkten Knochensubstanz getreten sind.

Ich habe mich mit der Besprechung dieser eigenthümlichen Gebilde etwas länger aufgehalten, weil es vielleicht Vielen von vorneherein gar nicht fraglich geschienen haben wird, dass wir es hier mit dem von Roux[1] entdeckten und beschriebenen *Mycelites ossifragus* zu thun haben; er giebt auch an, denselben im Knochen eines *Ichthyosaurus* aus der Kreide von Südindien und eines solchen aus dem Reifflinger Kalk gefunden zu haben, während er ihn an drei Exemplaren aus dem Jura nicht nachweisen konnte.

So sehr nun die Beschreibung Roux's theilweise auf unsere Gebilde passt, ergeben sich doch anderseits so viele Verschiedenheiten, dass man an eine Identificirung nicht denken kann.

---

[1] Über eine im Knochen lebende Gruppe von Fadenpilzen (*Mycelites ossifragus*). Zeitschrift f. wissensch. Zoolog. 45. Bd. 1887.

Der Mangel eines Lumens, der Quersepta, der sporenähnlichen Inhaltskörper, besonders jedoch der Vergleich mit anderen, ähnlichen Bildungen, die man nach Roux zweifellos als *Mycelites*-Formen bezeichnen muss, überzeugten mich von der verschiedenen Natur der beschriebenen Gebilde.

Wir kommen auf diese interessante Frage noch einmal zurück, wenn wir noch andere Formen solcher Bohrgänge in fossilen Knochen kennen gelernt haben und müssen uns vorläufig jeder Deutung enthalten.

Kreide.

Crocodilus proavus. Dorsalwirbel. Fundort: Gosau.

Der Wirbel besitzt ein auffallend grosses Gewicht und seine Oberfläche glänzt stellenweise, z. B. am Gelenkkopf, vollkommen metallisch, speisgelb. An den Bruchflächen sieht man die Hohlräume des Knochengewebes mit Schwefelkieskrystallen erfüllt; oft bildet der Schwefelkies nur einen Wandbelag, während das Lumen mit Kalkspath erfüllt ist.

Es gelingt schwer, durchsichtige Schliffe herzustellen, da der Knochen hochgradig brüchig ist.

Das Knochengewebe ist grösstentheils histologisch sehr gut erhalten, Havers'sche Lamellensysteme, Schaltlamellen und Kittlinien treten scharf hervor. Es erscheint theils tiefbraum gefärbt, wobei dann in den Lamellensystemen oft hellere und dunklere Bänder, den einzelnen concentrischen Lamellen entsprechend, abwechseln, wodurch dann die lamelläre Structur um so schärfer hervortritt, theils erscheint es schwarz, undurchsichtig, nur mehr im reflectirten Licht als Knochengewebe erkenntlich.

Die Knochenzellhöhlen sind grösstentheils leer, ohne wahrnehmbare Ausläufer; nur an einigen Stellen treten sie sammt den Knochencanälchen sehr plastisch hervor durch eine Ausfüllung mit schwarzer Masse, was sie auch immer viel grösser erscheinen lässt, als die mit Luft, beziehungsweise Balsam erfüllten. Untersucht man das Gewebe an seinen durchsichtigsten Stellen auf seine Doppelbrechung, so kann man an längsverlaufenden Schaltlamellen, die man senkrecht zur ersten Mittellinie des Gypsplättchens orientirt hat, eine sinkende Farbe, ein ziemlich dunkles

Grün wahrnehmen; an einzelnen, quergetroffenen, Havers'schen Systemen tritt ein positives Kreuz in derselben Farbe auf. Die sinkende Farbe in den darauf senkrechten Richtungen kommt wegen der intensiven Färbung des Gewebes selbst nur undeutlich zur Wahrnehmung, wie ja auch das Grün nur ein Mischeffect der braungelben Eigenfarbe und der blauen Polarisationsfarbe ist.

Diese Störung ist an sehr dünnen Schliffsplittern geringer, und an diesen kann man die negative Doppelbrechung des Knochens deutlich wahrnehmen. Versetzt man einen Splitter dieses Knochens mit Salzsäure, so löst sich ein Theil desselben auf; ein Theil bleibt ungelöst, und zwar in Form brauner Detritusmassen, welche oft membranenartig sind und an die Auskleidungen der Gefässcanäle erinnern oder aber sich als Fragmente der Knochengrundsubstanz erweisen, welche hier durch die petrificirende Masse in einen für Säure unlöslichen Zustand versetzt wurden und überdies durch den Mangel der Doppelbrechung ausgezeichnet sind.

Ausserdem werden aber auch die schwarzen Ausgüsse der Knochenzellhöhlen sammt ihren Ausläufern isolirt und gewähren ein sehr zierliches Bild. Diese anorganischen Nachbildungen der Knochenzellen lösen sich bei Salpetersäurezusatz. In Bezug auf den Petrificationsprocess ist noch Folgendes von Interesse.

Die mikrokrystallinische Einlagerung von Schwefelkies in die Havers'schen Canäle kann bei auffallendem Lichte an dem eigenthümlich metallischen Reflexe sehr deutlich erkannt werden; derselbe ist ein ganz anderer, als jener, wie ihn selbt die dunkelsten Stellen des Knochengewebes geben. Um manche Havers'sche Canäle nun erscheint der Knochen selbst an verhältnismässig dünnen Stellen ganz undurchsichtig, und untersucht man diese Stellen im auffallenden Lichte (wobei man auch das auf das Ocular einfallende Licht sorgfältig abblenden muss), so sieht man deutlich den eigenthümlichen Reflex kleinster Schwefelkieskrystalle auch auf Partien der Knochengrundsubstanz übergreifen, von welchen sich unverkieste Stellen auffällig abheben.

Allem Anscheine nach findet hier eine Substitution des Knochengewebes durch den Schwefelkies statt, wodurch sich auch die ausserordentliche Brüchigkeit des Knochens erklärt. Dass Schwefelkies als Versteinerungsmittel pflanzlicher und

thierischer Organismen auftritt, ist eine den Mineralogen bekannte Thatsache.

Crataeomus. Rippe. Fundort: Gosau. Salzburg.

Der makroskopische Habitus ist fast gleich, wie der des Wirbels von *Crocodilus proavus*, nur finden wir weniger Schwefelkies und mehr Kalkspath. Ebenso stimmt der mikroskopische Befund überein. Es ist wohlerhaltenes, schön lamelläres Knochengewebe mit meist leeren, hie und da aber von schwarzer Masse erfüllten Knochenzellhöhlen.

Sehr schwer ist es, am Schliff sich über die Natur der Doppelbrechung Gewissheit zu verschaffen, da die intensive Braunfärbung durch Eisenoxyd selbst an den dünnsten Stellen die Polarisationsfarben deckt. Am besten nimmt man noch am Querschnitte einiger Lamellensysteme einen hellen gelbbraunen Kreuzschenkel wahr, welcher in der ersten Mittellinie der Gypsplatte orientirt ist, daher einem positiven Kreuze entspricht. Deutlich wird die negative Doppelbrechung aber erst wieder an Splittern, an denen die Verlaufsrichtung der Fibrillen nach einer vorhandenen Knochenzellhöhle unzweifelhaft festzustellen ist, da man an diesen auch die steigende Farbe wahrnehmen kann, wenn die Fibrillenrichtung senkrecht zur ersten Mittellinie der Gypsplatte steht.

Behandelt man den Knochen mit Säuren, so bleiben auch Reste optisch inactiver Knochensubstanz, die keine Spur einer Streifung oder Fibrillirung nachweisen lassen, sondern mit ihren leeren Zellhöhlen, wie angeätzte Stücke eines amorphen Minerals erscheinen. Ebenso gelingt es auch hier, die schwarzen Ausgüsse der Knochenzellhöhlen und ihrer Ausläufer mit Salzsäure zu isoliren.

Eocaen.

Halitherium veronense. Rippe. Oberitalien.

Sie besteht aus compactem Knochengewebe, dessen Structur wohl erhalten und dessen Grundsubstanz frei ist von fremden Einlagerungen. Die Knochenzellhöhlen sind grösstentheils mit Luft erfüllt, für Flüssigkeiten leicht durchgängig, ebenso ihre regelmässigen Ausläufer, welche im aufgehellten Schliffe wie feine Fäserchen in der Grundsubstanz erscheinen.

Die Wandungen der Gefässcanäle sind mit einer zusammenhängenden, braunen, im auffallenden Licht hellkorallenrothen Kruste bedeckt, welche hie und da deutliche, ebenso gefärbte Büschel kleiner, nadelförmiger Krystalle einschliesst.

In Säuren löst sich der ganze Knochen spurlos bis auf diese Auskleidung der Gefässcanäle, welche in Form röhrenförmiger Ausgüsse derselben zurückbleibt.

Können wir schon auf Grund dieses Lösungsversuches die Veränderung, welche in der Doppelbrechung eingetreten sein muss, beurtheilen, so wird dieselbe an diesem Knochen sehr schön durch die directe Untersuchung mit dem Polarisationsapparat erkannt, weil die Farben durch keine störende Beimengung gedeckt werden.

Der Fibrillenverlauf richtet sich im Allgemeinen nach den Längsaxen der grösseren, mehr minder parallel streichenden Gefässcanäle. Bringt man den Schliff mit dieser Richtung parallel zur ersten Mittellinie der Gypsplatte, so erscheint er ziemlich intensiv in sinkender Farbe, in der entgegengesetzen Stellung in steigender lebhaft grünlich (längs der grösseren Gefässcanäle) oder blau II. O; wie zu erwarten war, ist auch hier die Doppelbrechung eine negative geworden.

Wir haben bis jetzt die bekannte Thatsache, dass die Rippen der Halitherien und einiger verwandter Sirenen einer Markhöhle und Spongiosa entbehren, ganz ausser Acht gelassen; da wir im Folgenden noch einige andere Halitherienknochen besprechen werden, muss ich hier Einiges darüber bemerken.

So bekannt die Thatsache an und für sich ist, so wenig weiss man über ihren Grund und über den Einfluss, den dieses sonderbare, von vorneherein höchst unzweckmässig erscheinende Verhalten nothwendig auf den übrigen histologischen Bau des Knochens ausüben muss. Die einzige, mir bekannte Erörterung über diesen Gegenstand rührt von Roux her, welcher in einem Referate[1] die möglichen Gründe für das Vorkommen dieser auffallenden Thatsache bei *Rhytina* Stelleri bespricht. Nach seiner Meinung ist dies eine diesen Thieren charakteristische, ganz einzig dastehende Eigenthümlichkeit, welche einen eigenen

---

[1] Götting. gelehrt. Anzeigen. 1886. Nr. 20. S. 800.

Platz in der Systematik für sie fordert, oder es ist — zu welcher Annahme Roux nach Erfahrungen an anderen Sirenen eher geneigt zu sein scheint — „ein besonders hohes Knochenerhaltungsvermögen oder besonders schwache Knochenzerstörungsmechanismen“ als Grund dieser Erscheinung aufzufassen.

Jedenfalls werden sich aber grosse Abweichungen von der gewöhnlichen Knochenstructur vorfinden, die auch von hohem histologischen Interesse sind. Schon makroskopisch fällt am Querbruch oder an Schliffen der Rippe der Mangel an grösseren Gefässlücken und -Poren auf, sie erscheint, wie ein Stück dichten Marmors.

Bei mikroskopischer Untersuchung überzeugt man sich sehr bald, dass diese Dichtigkeit an vielen Schliffen nicht etwa durch eine secundäre Ausfüllung der Gefässräume bedingt ist, obwohl sich hie und da ein grösserer Havers'scher Canal mit krystallinischem Kalkspath findet, ein Vorkommen, das aber, wie gesagt, an vielen Schliffen fehlt.

Was aber zunächst auffällt, ist die reichliche und enge Anordnung der Gefässcanäle, welche durch die sonderbarsten Schleifen und Schlingen ein so dichtes Gefässnetz bilden, wie wir es bei keinem recenten Knochen finden. (Vgl. Fig. 1.) Die oben erwähnte Orientirung der weiteren Canäle parallel der Längsrichtung der Rippe wird nur bei schwacher Vergrösserung erkenntlich, bei stärkerer erhalten wir immer den Eindruck eines wunderlich verschlungenen, dichten Gefässnetzes, das eine ausgiebige Blutversorgung bedingt haben muss, trotzdem die Durchmesser der Havers'schen Canäle — mit Ausnahme der wenigen grossen, mit Kalkspath erfüllten — im Allgemeinen zurückbleiben hinter denen bei gewöhnlichen Knochen. Fig. 1 soll einen kleinen Abschnitt dieses sonderbaren Gefässcanalsystems darstellen, wobei es mir aber leider nicht gelungen ist, das Körperliche desselben, wie es sich im auffallenden Lichte repräsentirt, anschaulich zu machen.

Durch diese Gefässvertheilung werden immer kleine Inseln von Knochengewebe, die ausserdem reichliche Saftbahnen in den Knochenzellhöhlen und ihren Ausläufern besitzen, allseitig von Gefässen umgrenzt, eine Einrichtung, welche für die genügende

Ernährung eines so dichten Knochens wohl aufkommen konnte. Der Mangel der Markhöhle steht aber weiters in einem schwer lösbaren Widerspruch mit dem, was wir über Knochenwachsthum und Entwicklung heute lebender Thiere wissen.

Die Resorption, mit der Apposition das wichtigste Moment für das Wachsthum der Knochen, macht sich am erwachsenen Knochen vorzüglich durch die Kittlinien bemerkbar, innerhalb welcher dann schichtweise Ablagerung von Knochengewebe stattfindet, wodurch die Havers'schen Lamellensysteme entstehen.

v. Ebner, dem wir die Bezeichnung und genauere Kenntnis der Kittlinien verdanken, bezeichnet ihr Vorkommen im erwaschenen Knochen als ein „massenhaftes", und wir können uns von der Richigkeit dieses Ausspruches auch an fossilen Knochen leicht überzeugen; an Rippenquerschliffen vom *Mastodon* oder *Hippopotamus* reiht sich Kittlinienring an Kittlinienring und die Zwickel zwischen denselben erscheinen von zierlichen Schaltlamellen ausgefüllt, der Knochen erscheint wie ein unregelmässiges Mosaik, dessen Steinchen von den Kittlinien abgegrenzt werden.

Dieses Bild vermissen wir an unseren Rippen, regelmässige Havers'sche Systeme fehlen vollkommen. Das Knochengewebe erscheint am reinen Querschliff wohl reichlich vascularisirt, aber stellenweise in grösserer Ausdehnung ohne jede Kittlinie, mit unregelmässig geformten und angeordneten Knochenzellhöhlen und auch ohne Sharpey'sche Fasern. (Fig. 2). Der Mangel dieser und einer geflechtartigen Anordnung der Fibrillen überhebt uns auch des Zweifels, ob wir es nicht etwa mit einem jugendlichen Knochen zu thun haben, was ich sonst für diese Rippe nicht direct in Abrede stellen könnte, da sie ein einzelnes Fundstück ist. Überdies zeigen auch Rippen der Halitherien, die bestimmt erwachsenen Thieren angehört haben, dieselben oder ähnliche Verhältnisse. Nichtsdestoweniger kommen stellenweise längs den Gefässcanälen ganz unregelmässig buchtige, wohl ausgeprägte Kittlinien vor (Fig. 2 *K*), welche immerhin auf abgelaufene, wenn auch wenig ausgiebige Resorption deuten; sie sind aber selten geschlossen und bewirken nirgends eine mosaikartige Felderung.

Wie es nach den beschriebenen Verhältnissen zu erwarten ist, zeigt auch das polarisationsmikroskopische Bild des Querschliffs ein ganz eigenthümliches Aussehen. v. Ebner hat gezeigt, dass die Untersuchung mit dem Polarisationsmikroskop eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis der Kittlinien ist; aber auch mittelst derselben gelingt dieser Nachweis an unserer Rippe nicht, sondern sie zeigt zwischen gekreuzten Nikols zahlreiche helle, kürzere und längere Knochenfaserbündel welche unter + und — 45° in der dunkeln Grundsubstanz dahin gehen und so ein eigenthümliches, guillochenartiges Gitterwerk bilden. Schiebt man die Gypsplatte Roth I. O. ein, so erkennt man, dass diese fast stets längs Gefässcanälen verlaufenden Faserbündel negativ doppelbrechend sind, indem sie in steigender oder sinkender Farbe erscheinen, je nachdem sie senkrecht oder parallel zur ersten Mittellinie der Gypsplatte orientirt sind, während die Felder zwischen ihnen meist die Farbe des Gypsgrundes auch während der Azimuthaldrehung wenig ändern.

Dieser Mangel an Structurverhältnissen, welche auf eine ausgiebige Resorption hinweisen, würde für die Anschauung Roux's sprechen, dass es sich hier um ein besonders hohes Knochenerhaltungsvermögen oder besonders schwache Zerstörungsmechanismen handelt, aber im Ganzen müssen wir doch sagen, ein solches Knochengewebe steht einzig da und lässt keinen Vergleich mit irgend einem recenten zu.

Eine eigenthümliche Art von Felderung sieht man aber an vielen Stellen des reinen Querschliffes und könnte man dieselbe bei oberflächlicher Betrachtung wohl für den Ausdruck von, von Kittlinien umgrenzten, Havers'schen Systemen halten. Rundliche oder mehr unregelmässige, hellere Inseln von Knochengewebe werden durch schmale, stärker lichtbrechende Bänder, Knochenzellhöhlen enthaltender, oft faseriger Knochensubstanz abgegrenzt.

Dieses sonderbare Bild ist theilweise durch die engen Maschen der Havers'schen Canäle bedingt und entspricht den oben beschriebenen Polarisationserscheinungen insoferne, als längs der zahlreichen, am Querschliff schräg oder der Länge nach getroffenen Gefässcanäle (die, wie wir gesehen haben, öfter von Kittlinien begleitet werden) die Fibrillen ebenfalls schräg oder längs verlaufen, weshalb diese Bänder oder Streifen doppel-

brechend erscheinen. Von der Felderung eines gewöhnlichen Querschliffes ist sie jedoch durch den Mangel an concentrischen Lamellen und der scharf abgrenzenden Kittlinien unterschieden.

Zur Erklärung der vorhandenen, spärlichen Resorptionsstellen müssen wir die Gefässe in den Havers'schen Canälen selbst und vielleicht vorzüglich ihre blinden Enden zu Hülfe nehmen, was ja insoferne nichts Unwahrscheinliches hat, als wir auch heute bei der Knochenresorption eine enge Beziehung zwischen Gefässen und den eigentlichen knochenzerstörenden Elementen, den Osteoklasten, kennen und anderseits für das Zustandekommen der von Kölliker als Volkmann'scher, von v. Ebner als durchbohrender Canäle bezeichneten Gebilde in recenten Knochen eine Resorption von Seite der Gefässe wohl als nachgewiesen angesehen werden kann.

Oligocaen.

Halitherium Schinzi. Rippe. Mainz.

Die Rippe erscheint am Bruch dunkelbraun und glänzend, vollkommen compact, einem eisenschüssigen Schieferstück in Farbe und Consistenz nicht unähnlich. Ihre Oberfläche ist bis zur Dicke eines halben Millimeter in eine hellockergelbe, leicht zerreibliche Masse verwandelt, welche sich bei näherer Untersuchung als aus dicht verfilzten Bohrgängen, die mit stark lichtbrechenden Körnchen erfüllt sind, zusammengesetzt erweist.

Löst man einen Theil dieser Masse in Salzsäure auf, so isolirt man Bruchstücke von Röhrchen, welche den von Roux beschriebenen *Mycelites*-Fäden entsprechen und in ihrem Inneren kleinste und grössere braune Körnchen enthalten; diese kugeligen Gebilde sind auch zwischen den Fäden in so grosser Menge vorhanden, dass sie wie ein feinkörniges Sediment erscheinen. In den Grössen schwanken sie sehr; viele sind so klein, dass sie Molekularbewegung zeigen, andere wieder besitzen einen Durchmesser von mehreren Mikren, sind oft doppelt contourirt und werden nie als Inhaltskörper in den Bohrgängen angetroffen, sondern kommen in dem natürlichen Canalsysteme des Knochens, in den Havers'schen Canälen und Knochenzellhöhlen, vor, wo sie ein höchst eigenthümliches Verhalten darbieten. Erstere erfüllen sie oft so dicht, dass der ganze Canal compact von ihnen aus-

gefüllt erscheint; in letzteren treten sie einzeln oder zu mehreren auf, füllen endlich die ganze Höhle aus, wobei sie eine einheitliche, dunkelbraune Masse zu bilden scheinen und auch in die Ausläufer eindringen. Daneben sieht man Bilder von injicirten Knochenhöhlen mit auffallend dicken, langen und verzweigten Ausläufern. Untersucht man solche Stellen bei starker Vergrösserung (Reichert's Apochromat, Brennweite 4 *mm*, Comp. Ocul. 12), so erkennt man fadenartige Gebilde, welche durch die Ausläufer in die Knochengrundsubstanz gewuchert erscheinen und in derselben ein Flechtwerk bilden, welches sehr an ein Pilzmycel erinnert. Diese solid erscheinenden Fäden sind von den von Roux beschriebenen und auch in der verwitterten Rindenzone dieser Rippe vorkommenden bedeutend unterschieden durch ihre mehr gleichmässige Dicke, den Mangel an seitlichen oder terminalen Anschwellungen und an Inhaltskörpern.

Ähnliche Vorkommnisse werden wir an einem Röhrenknochen von *Mastodon* näher besprechen. Um hier aber gleich die Beschreibung der dem Knochen fremdartigen Bildungen zu vollenden, erwähne ich noch einer Eigenthümlichkeit, welcher wir am Querschliff schon mit freiem Auge gewahr werden. Unter der veränderten Rindenzone sieht man parallel der Oberfläche in grösseren Abständen concentrische, dunkle Linien ziehen, ähnlich wie die Jahresringe eines Baumes; sie erreichen oft die Anzahl von sechs und mehr und fassen immer einen breiteren Ring heller Knochensubstanz zwischen sich; die Breite dieser dunklen Ringe lässt sich nur ungefär bestimmen, und zwar beträgt sie selten mehr als 0·03—0·05 *mm*, während die dazwischenliegenden Knochenringe immer das Doppelte bis Dreifache messen. Was nun die Natur dieser eigenthümlichen Erscheinung betrifft, so finden wir die dunklen Ringe bedingt durch ein dichtes Flechtwerk von Fäden, während die entsprechenden Knochensubstanzringe, die wie breite umfassende Lamellen aussehen, förmlich besäet erscheinen mit jenen kugeligen kleinen und grösseren Gebilden, die wir in den Knochenhöhlen und Gefässcanälen beschrieben haben.

Man kann sich kaum des Eindruckes erwehren, dass das Auftreten der fadenartigen Gebilde in so regelmässiger Weise hier an präformirte Wege gebunden ist, vielleicht an Kittlinien concentrisch abgelagerter, äusserer umfassender Lamellen, welche

Vorstellung auch durch das Polarisationsbild und durch die ganze Art und Weise, wie man sich das Wachsthum dieses Knochens vorstellen muss, an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Wenden wir uns nun zur Betrachtung des eigentlichen Knochengewebes, so erscheint die Grundsubstanz an dünnen Splittern farblos, eigentlich gestrichelt oder gefasert, die Knochenzellhöhlen und Gefässcanäle mit Luft oder jenen braunen Massen erfüllt.

Die Strichelung ist eine sehr dichte und feine und verläuft senkrecht zu den Ausläufern der Knochenzellhöhlen, welche an vielen Stellen wie injicirt erscheinen. Um dieses eigenthümliche Ansehen der Grundsubstanz, das sich auch am Schliffe darbietet, zu erklären, bedarf es einiger kleiner Versuche.

Zunächst untersuchen wir den Splitter trocken; er erscheint undurchsichtig, im auffallenden Lichte weiss. Setzen wir Alkohol zu, so werden seine dünnsten Stellen für starke Vergrösserung zugänglich und auch mit dem Polarisationsmikroskope kann er nun untersucht werden; er erscheint, wenn die Faserung in die erste Hauptebene fällt, in steigender, in der darauf senkrechten in sinkender Farbe, zeigt also Farben im Sinne einer positiven Doppelbrechung. Verdrängen wir den Alkohol durch ein stärker brechendes Medium, Xylol, Canadabalsam oder Damarlack, so zeigt der Splitter eine Umkehr der Farben: er erscheint negativ doppelbrechend, verhält sich also, wie ein Knochen, dessen Fibrillen zerstört sind und damit erkennen wir auch die Faserung der Grundsubstanz als den Ausdruck der lufterfüllten, für Flüssigkeit durchgängigen Fibrillenröhrchen.

Wie wir sehen werden, können wir diese Erscheinung noch an anderen fossilen Knochen constatiren und bemerke ich hier nur kurz, dass die Ansicht, dass wir es hier mit den Fibrillenröhrchen zu thun haben, noch durch eine natürliche Injection derselben bestätigt wird; um manche mit brauner Masse injicirte Knochenzellhöhlen sehen wir diese feinen Röhrchen, welche senkrecht zu den wohl charakterisirten Ausläufern der Höhle verlaufen mit derselben braunen Masse erfüllt, beziehungsweise gefärbt, wie ich es auch von einem Röhrenknochen des *Mastodon* (Fig. 3 *a*) abgebildet habe.

Die schönsten Beispiele dieser Art sind aber die Knochen von Pikermi und die eines *Hippopotamus* von Creta, und soll die

histologische Wichtigkeit dieser Erscheinung bei der Besprechung dieser Knochen ausführlich erörtert werden.

Was die weiteren Structurverhältnissse unserer Rippe anlangt, so sind sie ähnlich den im vorigen Capitel besprochenen. Wohl entwickelte Havers'sche Lamellensysteme fehlen, obwohl einige spärliche Kittlinien um Gefässcanäle auf abgelaufene Resorptionserscheinungen hindeuten. Die Gefässcanäle sind verhältnissmässig enge, bilden aber ein reichliches Netz, welches mit den weiten Knochenzellhöhlen wieder eine ausgiebige Vascularisation des dichten Knochens bedingt haben muss.

Während im Inneren der Rippe der Verlauf der Fibrillen und die Lagerung der Knochenhöhlen ziemlich unregelmässig ist, laufen in den oben erwähnten, peripheren Knochensubstanzbändern die Fibrillen vorwiegend senkrecht und tangential zur Längsaxe der Rippe; daher erscheinen diese Knochenpartien unter dem Polarisationsmikroskope parallel der ersten Mittellinie auch in ihrer ganzen Ausdehnung in sinkender, in der darauf senkrechten in steigender Farbe, welche nur an wenigen Stellen, wo um Gefässcanäle, die von einer Kittlinie umgrenzt sind, die Fibrillen in anderer Richtung verlaufen, auch durch eine andere Farbe unterbrochen wird.

Die mittleren Partien des Querschliffes, in denen die Fibrillen in den verschiedensten Richtungen verlaufen, geben dagegen ein sehr mannigfaches Farbenbild, aus dem sich die spärlichen Kittlinien immer scharf hervorheben.

Miocaen.

Halitherium (crassum). Rippe. Niederösterreich.

Dieser Knochen lässt zum Unterschiede vom vorigen bereits mit freiem Auge zahlreiche, bis mehrere Millimeter weite Gefässlücken erkennen, welche mit einem reich entwickelten, höchst unregelmässigen Havers'schen Canalsystem in Verbindung stehen; eine schmale Rindenzone der Rippe, welche durch ihr weissliches Ansehen ausgezeichnet ist, zeigt keine Knochenstructur mehr, nur die leeren Gefässcanäle sind noch erkennbar.

Das Knochengewebe ist hier, wie wir sehen werden, von den Bohrgängen des *Mycelites ossifragus* in der von Roux

beschriebenen, charakteristischen Weise zerstört; ich hebe dies auch hier wieder hervor, weil Roux für die Rippen der *Rhytina* angibt, dass die Bohrgänge gerade innerhalb einer Rindenzone von 2—3 *mm* fehlen.

Im Inneren der Rippe ist die Knochenstructur grösstentheils wohlerhalten und bietet wiederum ganz eigenthümliche Verhältnisse dar.

Was zunächst auffällt, sind die grossen, auch in ihrer Form vom Gewöhnlichen abweichenden und atypisch angeordneten Knochenzellhöhlen.

Obwohl ihr langer Durchmesser das Maximum, welches für menschlichen Knochen nach Kölliker 52 μ, für den Knochen des Frosches nach v. Ebner 60 μ beträgt, im Allgemeinen nicht überschreitet, wird ihr cubischer Inhalt durch den gleichzeitig bedeutenden mittleren Durchmesser, welcher bis zu 22·4 μ beträgt (für den Menschen im Maximum 14 μ, für den Frosch 12 μ), ein ungewöhnlich grosser.

Diese grossen Knochenzellhöhlen mit den reich entwickelten, weiten Gefässcanälen müssen wohl wieder als Ersatz für die mangelnde Markhöhle und Spongiosa aufgefasst werden. Sie sind mit Luft erfüllt und ihre dünnen Ausläufer vielfach deutlich sichtbar.

Die Grundsubstanz ist von der Farbe gewöhnlichen Knochens, ebenso durchsichtig und zeigt stellenweise ein unregelmässiges, faseriges Ansehen, das jedoch nichts mit der fibrillären Structur zu thun hat, vielmehr durch die langen Ausläufer der Zellhöhlen und die lufterfüllten Räume Sharpey'scher Fasern bedingt ist.

Bei genauer Untersuchung der Grundsubstanz finden sich jedoch auch zahlreiche Stellen, welche deutlich fibrilläre Structur zeigen, in der Weise, dass zarte Längsstreifung abwechselt mit punktirten Stellen, welche quergetroffenen Fibrillen entsprechen würden.

Am Querschliffe sieht man um Havers'sche Canäle vielfach scharf ausgeprägte Kittlinien, ohne dass es jedoch zur Entwicklung regelmässiger, concentrischer Lamellensysteme gekommen wäre. Hie und da sieht man auch weite Räume, die von einer Kittlinie umschlossen werden und recht gut dem Querschnitt eines weiteren Havers'schen Canales entsprechen, vollkommen

ausgefüllt mit compacter Knochensubstanz; meist erweisen sich diese Stellen als blinde Enden Havers'scher Canäle, ein Vorkommen, dessen Häufigkeit ebenfalls abweicht vom gewöhnlichen Knochen; bei einigen derselben erhalten wir jedoch ganz den Eindruck, als ob es compact ausgefüllte Gefässcanäle wären.

Ist schon der ganze Verlauf der Fibrillen bei dem Mangel einer lamellären Structur sehr unregelmässig und abweichend vom sonstigen Typus des Säugethierknochens, so wird das atypische Bild noch erhöht durch die meist regellose Anordnung der Knochenzellhöhlen; dicht nebeneinander sind sie in den verschiedensten Richtungen orientirt, und findet man selten Stellen, wo ihre langen Durchmesser auf grössere Strecken hin dem Fibrillenverlauf parallel sind.

Untersucht man eine solche Stelle, an der die fibrilläre Streifung deutlich zu sehen ist, mit dem Polarisationsmikroskope, so findet man eine starke negative Doppelbrechung in Bezug auf die Richtung der Fibrillen, also wieder ein Verhältniss, wie es Knochen mit zerstörten Fibrillen entspricht. Versetzt man einen Splitter mit starker Salzsäure, so löst sich der ganze Knochen auf, mit Ausnahme des Inhaltes der Bohrgänge.

Nicht nur in der Rindenzone, sondern auch um viele Havers'sche Canäle ist die Knochenstructur gänzlich verloren gegangen.

An sehr dünnen Schliffen überzeugt man sich, dass solche Stellen fast nur aus den stark glänzenden, dicht gedrängten Bohrgängen bestehen, welche durch ihr starkes Lichtbrechungsvermögen und ihre dichte Übereinanderlagerung das opake, weissliche Aussehen bedingen.

Von diesen Stellen aus erstrecken sich nun Bohrgänge in den unveränderten Knochen in der von Roux beschriebenen Weise. Interessant ist während der Auflösung eines Schliffes in Salzsäure zu beobachten, wie sich der Inhalt einzelner Bohrgänge in Form von Fäden losmacht; sie werden frei und grösstentheils durch die heftige Kohlensäureentwicklung abgerissen. Oft bleiben aber längere Stücke erhalten und an solchen sieht man deutlich, dass sie einen doppelten Contour als Ausdruck einer Lichtung besitzen, in welcher oft bräunliche, kugelige oder mehr unregelmässige Körnchen wahrgenommen werden, welche Roux als Sporen beschrieben hat.

Diese röhrenförmigen Gebilde sind also wohl unterschieden von den soliden Füllseln der Bohrgänge bei *Ichthyosaurus*, sie entsprechen der Beschreibung von Roux, nur konnte ich mich nirgends von zweifellosen Scheidewänden im Innern derselben überzeugen.

Mastodon. Fragment eines grossen Röhrenknochens. Niederösterreich.

Dieser Knochen ist ausgezeichnet durch die regelmässige Entwicklung Havers'scher Lamellensysteme, welche am Querschliff durch die charakteristischen, scharf ausgeprägten Kittlinien geradezu typisch hervortreten. Die Structur ist vorzüglich erhalten und zeigt alle Details recenten Knochens.

Die Havers'schen Canäle sind stellenweise mit einem schwarzen oder rostbraunen bis röthlichen Wandbelag versehen, der öfter auch das ganze Lumen erfüllt und wie verwaschen diffundirt, auf die benachbarte Grundsubstanz übergeht, öfter auch die sogenannten Knochenkörperchen mit ihren Ausläufern erfüllt, dass sie wie injicirt aussehen. (Fig. 3 und 4.)

Um solche Knochenkörperchen sieht man öfter auch rostbraune Flecken, als ob auch hier der Inhalt derselben diffundirt wäre. Untersucht man solche Stellen bei starker Vergrösserung, so kann man in ihnen deutlich parallele, schwach gewellte, rostbraune Linien, wie feine Striche nebeneinanderlaufen sehen, welche immer durch farblose Striche der Grundsubstanz getrennt werden.

Sie können von den dickeren, aber ebenso gefärbten Ausläufern der Knochenkörperchen wohl unterschieden werden, da sie im Allgemeinen senkrecht zu denselben verlaufen und unverzweigt sind. Es unterliegt keinem Zweifel, dass wir es hier mit den Fibrillenröhrchen zu thun haben, welche nach Zerstörung der Fibrillen mit der braunen Masse erfüllt worden sind.

Auch die farblose Grundsubstanz der Knochen lässt an Längsschliffen allenthalben eine feine Strichelung erkennen, welche der fibrillären Structur entspricht.

Am Querschliffe findet man zahlreiche Havers'sche Lamellensysteme mit 2—3 concentrischen Kittlinien, entsprechend einer secundären Knocheneinlagerung in Havers'sche Räume, und auch hier sieht man sehr schön punktirte und gestreifte Lamellen

abwechseln, je nachdem die Fibrillenröhrchen quer oder längs getroffen sind.

Das wir es hier wirklich mit leeren, respective lufterfüllten Fibrillenröhrchen, die für Flüssigkeiten durchgängig sind, zu thun haben, zeigt am besten die Untersuchung der Polarisationserscheinungen.

Ein dünner Splitter, der Längsrichtung des Knochens entnommen und in Alkohol untersucht, erweist sich im hohen Grade undurchsichtig, im auffallenden Lichte weiss, eine bekannte Wirkung der Oberflächenreflexion an den enge nebeneinander liegenden, mit einem schwach lichtbrechenden Medium erfüllten Röhrchen. Bringt man einen solchen Splitter nach unserer gewöhnlichen Methode unter das Polarisationsmikroskop in die Additionslage, so erscheint er lebhaft blau II. O., an den dicken Stellen grünlich, in der Subtractionslage lebhaft gelb, also scheinbar positiv doppelbrechend in Bezug auf die Richtung der Fibrillenröhrchen. Lässt man nun den Alkohol verdunsten und setzt Xylol oder dünnen Canadabalsam hinzu, so wird der Splitter stark negativ doppelbrechend.

Durch das Xylol oder den Balsam sind die Interferenzerscheinungen der dicht nebeneinanderliegenden Luft-, beziehungsweise alkoholerfüllten Fibrillenröhrchen, welche die positive Doppelbrechung vorgetäuscht haben, aufgehoben worden und es ist die wahre, negative Doppelbrechung des fibrillenlosen Knochens zur Geltung gekommen.

Man kann sich diesen Wechsel der Farbenerscheinungen, das heisst den Übergang von der scheinbaren positiven Doppelbrechung zur wirklichen negativen unter dem Polarisationsapparate sehr gut auf folgende Weise zur Anschauung bringen. Man infiltrirt einen dünnen Längssplitter mit Alkohol und bringt einen grossen Tropfen Xylol auf den feuchten Splitter.

Untersucht man nun rasch mit dem Polarisationsmikroskope, so sind die Fibrillenröhrchen noch mit Alkohol erfüllt, es findet noch Interferenz statt und der Splitter erscheint in der Additionslage noch lebhaft blau bis grün, also in steigender Farbe. Innerhalb einer Minute wird der Alkohol durch das starkbrechende Xylol verdrängt, die Beugungserscheinungen werden dadurch aufgehoben und unter den Augen des Beobachters verschwindet die

positive Farbe und kommt die negative Doppelbrechung der fibrillenlosen Grundsubstanz zur Geltung, so dass das Blau II. O. des Splitters während dieser kurzen Beobachtung auf Gelb sinkt.

Die Schliffe, welche vom Balsam durchtränkt, also luftfrei sind, zeigen eine prachtvolle negative Doppelbrechung, besonders schöne, sogenannte positive Kreuze an Querschliffen Havers'scher Lamellensysteme.

Behandeln wir einen Splitter dieses Knochens mit Salzsäure, so löst er sich ganz auf, mit Ausnahme der braunen Auskleidungsmembranen der Havers'schen Canäle — welche oft als verzweigte Röhren bis zu 1·3*mm* Länge isolirt werden können, — der Inhaltskörper derselben und der Knochenzellhöhlen und aller jener fremdartigen Gebilde, welche von diesen Räumen aus in die Knochengrundsubstanz gedrungen sind.

Die beschriebenen Partien der Knochensubstanz, wo Knochenzellhöhlen mit ihren Ausläufern und Fibrillenröhrchen mit brauner Masse erfüllt, gleichsam injicirt sind (Fig. 3 *a*), lassen sich bei Säurezusatz im Zusammenhang isoliren.

Untersucht man diese Fragmente mittelst des Polarisationsmikroskopes, so zeigen sie, wenn sie in Wasser, resp. Salzsäure liegen, Farben, wie sie einer positiven Doppelbrechung entsprechen würden. Es ist wieder dieselbe Erscheinung der Beugung, die wir bereits oben ausführlich besprochen haben.

Was nun noch die Inhaltskörper der Gefässcanäle und Knochenzellhöhlen anlangt, so bieten dieselben eine grosse Mannigfaltigkeit der Formen, so dass wir uns hier kurz mit ihrer Beschreibung begnügen müssen, ohne auf ihre Deutung eingehen zu können.

In manchen Havers'schen Canälen findet sich ein spärliches Flechtwerk von braunen, 2—3 μ, selten dickeren Fäden, welche oft an der Wand des Canals weithin in leichter Windung und gleichmässiger Dicke verlaufen; sie sind auf grosse Strecken bis unverzweigt, besitzen kein nachweisbares Lumen und keine Endanschwellungen oder seitliche Ausbuchtungen.

Daraus geht deutlich hervor, dass sie weder mit den beim *Ichthyosaurus* beschriebenen Gebilden, noch mit dem *Mycelites* von Roux identisch sind. Auch ausserhalb der Gefässcanäle, meist in Kittlinien, finden wir dieses Flechtwerk, welches seinen eckigen Formen nach am besten als Sparrenwerk bezeichnet wird.

Eine besondere knochenzerstörende Wirksamkeit besitzen diese Fäden nicht.

Ausser diesen Fäden finden wir in Havers'schen Canälen und einzelnen Knochenzellhöhlen noch braune, kugelige Gebilde, welche in Grösse und Form mannigfache Modificationen zeigen.

Was zunächst ihr Vorkommen in den Knochenzellhöhlen anlangt, so finden wir in einzelnen ein einziges Korn (Fig. 3 *a*) von 2—7 μ Durchmesser; in anderen mehrere von verschiedener Grösse (Fig. 3, *b*) und in manchen Zellhöhlen endlich scheinen sie zu einer einheitlichen Masse zusammengeflossen, welche die Höhle sammt ihren Ausläufern (Fig. 3, *c*), oft auch die angrenzenden Fibrillenröhrchen, erfüllt (Fig. 3, *a*).

In den Havers'schen Canälen bilden sie oft grosse Haufen, die grösseren besitzen einen doppelten Contour und öfter ein glänzendes Korn in der Mitte. Sie haften den auskleidenden Membranen der Havers'schen Canäle an (Fig. 5, *A*) und scheinen oft auch zusammenzufliessen, um dann lappige Gebilde mit verdicktem Rand zu bilden, die in ihren Contouren an Buchenschwämme erinnern und oft die ganze Breite des Canals ausfüllen.

In Fig. 5, *B* sind einige Formen dieser sonderbaren Gebilde, die man mit Salzsäure isoliren kann, dargestellt.

An einzelnen Stellen durchbrechen diese Massen die Havers'schen Canäle zunächst als halbkugelige Vorbuchtungen, weiter aber wuchern sie lappenförmig, mit gekerbtem und verdicktem, doppelt contourirten Rand in das Knochengewebe, wie es in Fig. 4 dargestellt ist und erfüllen sowohl die Knochenzellhöhlen mit ihren Ausläufern, als auch die Fibrillenröhrchen. Diese Partien kann man wieder in toto durch Salzsäurezusatz isoliren.

Halitherium Christoli. Wirbel.

Das Knochengewebe wird von der Oberfläche her in der charakteristischen Weise durch Bohrgänge zerstört; hie und da sieht man in der opaken Masse, welche durch ihre dichtgedrängte Verflechtung gebildet wird, noch eine erhaltene Knochenzellhöhle, welche mit dunkler Masse erfüllt ist und uns anzeigt, dass auch hier früher Knochensubstanz gewesen, was man sonst nicht mehr erkennen würde.

Wo der Knochen von diesen Bohrgängen frei oder nur spärlich von ihnen durchsetzt ist, ist seine Structur gut erhalten.

Der Wirbel besitzt eine wohl entwickelte Spongiosa, die Grundsubstanz ist farblos oder leicht gebräunt und lässt stellenweise deutliche Lamellen erkennen, wogegen man die fibrilläre Structur nirgends zu erkennen vermag.

Die Knochenzellhöhlen haben nichts Auffallendes, sind eher klein, mit Luft oder einer dunklen Masse erfüllt, während ihre Ausläufer nicht mehr erkenntlich oder nur andeutungsweise vorhanden sind. Unter dem Polarisationsmikroskope erweist sich das Knochengewebe stark negativ doppelbrechend; in Salzsäure löst es sich auf, nur die Füllsel der Knochenzellhöhlen und dünne, membranenartige, bräunliche Fetzen bleiben zurück.

Unbestimmter Wal. Wirbel. Nussdorf bei Wien.

Ein Theil der Spongiosa zeigte theilweise noch wohl erhaltenes Knochengewebe, theils farblos, theils leicht bräunlich gefärbt.

Die Knochenzellhöhlen sind grösstentheils mit Luft erfüllt, ihre Ausläufer nicht wahrnehmbar, nur an einigen Stellen ist ihr zierliches Geäder mit Schwefelkies wie injicirt.

Die Grundsubstanz zeigt ein ziemlich homogenes Ansehen, das nur durch wohlentwickelte Kittlinien unterbrochen wird; von fibrillärer Zeichnung ist nichts zu sehen, wohl aber finden wir um einzelne Spongiosalücken deutliche, lamelläre Anordnung der Knochensubstanz.

An Stellen, wo die Knochenzellhöhlen in grösserer Ausdehnung mit ihren langen Durchmessern parallel orientirt sind, also der Verlauf der Fibrillen ein bestimmter ist, lässt sich auch hier leicht die negative Doppelbrechung constatiren.

Die Spongiosalücken sind theils leer, theils sind ihre Wände dicht mit kleinen Schwefelkieskrystallen bedeckt, welche man auch öfter in Havers'schen und durchbohrenden Gefässcanälen, welche hier nicht selten vorkommen, antrifft.

Unterpliocaen.

Antilope? Metatarsus und grosser, unbestimmter Röhrenknochen. Pikermi. Griechenland.

Diese Knochen zeigen einen höchst eigenthümlichen Erhaltungszustand, sind ausserordentlich brüchig und reichlich mit

krystallinischen Kalkspatheinlagerungen durchsetzt. Splitter in Alkohol untersucht, erweisen sich in hohem Grade undurchsichtig, im auffallenden Lichte weiss; bei starker Vergrösserung sieht man feinste, dicht gedrängte Röhrchen, welche für Flüssigkeiten durchgängig sind, den Splitter durchziehen, welche eben seine Undurchsichtigkeit bedingen. Die polarisations-mikroskopische Untersuchung, in derselben Weise angestellt wie bei Knochensplittern von *Mastodon* ergab genau dieselben Resultate: füllt man die Röhrchen mit schwächer lichtbrechenden Substanzen, so treten über der Gypslatte Interferenzfarben auf, die eine in Bezug auf die Längsrichtung der Röhrchen positive Doppelbrechung vortäuschen, welche der wahren, negativen Doppelbrechung des fibrillenlosen Knochens weicht, so bald man stärker lichtbrechende Substanzen zusetzt.

Ebenso verhält es sich mit Schliffen, welche in Wasser untersucht an den lufthaltigen Stellen steigende Farben zeigen, wenn die Richtung der Röhrchen parallel zur ersten Mittellinie der Gypsplatte ist, während jene Stellen, wo beim Aufschmelzen des auf einer Seite polirten Stückes zum Zwecke des Schleifens der Balsam in die Fibrillenröhrchen eingedrungen ist, negativ doppelbrechend erscheinen; nur sind wegen der Dicke des Schliffes und der grösseren Undurchsichtigkeit der lufthaltigen Stellen die Farben nicht so schön zu sehen, wie an dünnen Splittern.

Die zur Untersuchung fertigen, aufgehellten Schliffe zeigen stets eine starke, negative Doppelbrechung.

Was nun die Structur der Knochen anlangt, so ist dieselbe in einer höchst merkwürdigen Weise verändert.

Untersucht man einen Längsschliff bei schwacher Vergrösserung, so finden wir zunächst alle Structurdetails, welche einen normalen Knochen charakterisiren, nur in spärlichen Resten erhalten.

Hie und da ist ein Havers'scher Canal, mit Kalkspath oder brauner Masse erfüllt, noch deutlich als solcher zu erkennen und um denselben vielleicht auch noch ein Rest homogener, stark glänzender Knochengrundsubstanz mit Knochenzellhöhlen, deren lange Durchmesser dem Verlaufe des Canals parallel gestellt sind. Ihre Ausläufer sind nirgends sichtbar, ihre Höhlung mit Luft, selten mit einem der in früheren Capiteln beschriebenen kugeligen,

braunen Körper erfüllt. Diese inselartigen Reste von Knochensubstanz grenzen sich gegen die übrige, veränderte immer mit unregelmässig buchtigen Rändern ab, welche an die Howship'schen Lacunen erinnern.

Die übrige Schlifffläche bietet ein sehr sonderbares Bild, welches der Ausdruck einer wahren Versteinerung, mit Zerstörung der Knochenstructur ist. Betrachten wir einen Längsschliff mit schwacher Vergrösserung, so sehen wir stark glänzende, schmale Linien oder Bänder von 3—8 μ Breite die Knochengrundsubstanz in lange Felder von wechselnder Form und Ausdehnung theilen, wobei die Trennungslinien wie ein langmaschiges Geäder hervortreten. Ich muss gleich hier betonen, dass die Grenzlinien dieser Felder nichts mit Kittlinien zu thun haben; diese eigenthümliche Veränderung erstreckt sich gleichmässig über den ganzen Knochen, ohne Beziehung zur normalen Structur desselben, nur zeigt sie verschiedene Formen, welche wahrscheinlich verschiedene Grade der Entwicklung oder des Fortschrittes der Zerstörung desselben darstellen.

Es ist sehr schwer, genauere Massangaben über diese vielgestaltigen Felder zu machen; an Stellen, wo sie am deutlichsten ausgeprägt sind, zeigte sich ihr Breitendurchmesser schwankend zwischen 0·008 und 0·064 *mm*. Die hellen Linien, welche sie begrenzen, sind von ungleich stärkerem Lichtbrechungsvermögen und treten daher scharf hervor; sie verlaufen meist der Länge nach gestreckt oder gebuchtet, meist mittelst eines queren, bogenförmigen Stückes mit einer benachbarten zusammenfliessend, oft auch im spitzen Winkel mit einer anderen sich vereinigend, so dass das eingeschlossene Feld wie ein langschenkeliger, spitzwinkeliger Sector erscheint. An manchen Stellen des Längsschliffes sind die Felder klein, rundlich, oval oder von unregelmässig buchtigem Contour umgeben, aber immer noch scharf getrennt. Dort, wo die Zerstörung am weitesten fortgeschritten ist, erscheinen die Felder ganz nahe aneinander gerückt, die sie trennenden Bänder heller Substanz werden ausserordentlich zart, nur mehr als glänzende, höchst unregelmässige, kaum 1 μ breite Contouren wahrnehmbar, der ganze Knochen nimmt das Aussehen einer krümmeligen Kalkmasse an, deren einstiger Knochencharakter nicht mehr erkannt werden kann.

Bevor wir zur Besprechung des Querschliffbildes übergehen, muss ich auch Einiges über Natur und Zustandekommen dieser Felderung bemerken.

Die glänzenden Grenzlinien sind, wie aus dem Späteren noch deutlich erhellen wird, erhaltene, homogene Knochensubstanz, wie die besprochenen grösseren Inseln; hie und da sieht man deutlich Knochenzellhöhlen oder ein Stück Kittlinie in denselben.

Die eingeschlossenen Felder nun erscheinen dunkel durch eine dichte, feine Streifung oder Faserung; dieses Ansehen wird hervorgerufen durch zahllose Röhrchen, welche theils der Länge nach, theils schräg aus der Tiefe herauf verlaufen, in manchen Feldern auch quer getroffen erscheinen, in Form einer dichten Punktirung. Zwischen gekreuzten Nikols erscheinen die Grenzlinien unter + — 45° weiss, während die dazwischen liegenden Felder in einem lavendelgrauen Tone hervortreten. Weniger stark macht sich der Unterschied über der Gypsplatte bemerkbar; hier erscheint der Längsschliff in seiner ganzen Ausdehnung negativ. Die homogenen Knochensubstanzreste etwas stärker als die aufgefaserten Felder.

Um nun zu einer Vorstellung über das Zustandekommen dieses eigenthümlichen Bildes zu gelangen, müssen wir nochmals die spärlichen Reste erhaltener Knochensubstanz in's Auge fassen. Wir bemerken in ihr wieder eigenthümliche Canäle, welche meist gestreckt in der Längsrichtung des Knochens, seltener gewunden oder quer verlaufen.

Ihre zarten, leicht zu übersehenden Contouren sind gewellt, schwach buchtig, ihr Ende kolbig angeschwollen und ihre Lichtung von schwankender Breite, zwischen 4—18 μ. Um diese Canäle nun zeigt die Knochensubstanz ein faseriges Ansehen, und zwar verlauft die Faserung immer parallel dem Bohrgang. Es ist schwer zu sagen, ob diese Bohrgänge mit der sonderbaren Veränderung der Knochensubstanz einen ursächlichen Zusammenhang besitzen, aber so viel steht fest, dass der Beginn dieser Veränderung zunächst um die Bohrgänge wahrgenommen wird und von hier aus nach allen Richtungen hin fortschreitet, so dass zuletzt der ganze Bohrgang unsichtbar wird und lauter gefaserte Felder mit immer schmäler werdenden Grenzlinien heller Knochen-

substanz entstehen, deren Formen durch diese Genese nun auch verständlicher sind.

Sehr ausgeprägt tritt die Veränderung des Knochengewebes am Querschliff hervor.

An manchen Stellen lassen sich noch wohlerhaltene Havers'-sche Lamellensysteme nachweisen, an denen homogene und punktirte Lamellen noch deutlich sichtbar sind; auch die Erscheinung der *petits ponts* von Ranvier kann an den punktirten Lamellen wahrgenommen werden. (Fig. 6.)

Öfter jedoch, wenn die homogenen Bänder nicht deutlich sind, geht über das ganze System eine zarte, radiäre Streifung, welche bekanntlich von den Ausläufern der Knochenzellhöhlen herrührt, welch' letztere grösstentheils mit Luft, respective mit Balsam erfüllt sind.

Neben diesen histologischen Details sieht man am Querschliffe nun auch sehr gut jene Reihe der Veränderungen, welche zur gänzlichen Zerstörung der Knochenstructur führen.

Zunächst bemerken wir in einzelnen Lamellensystemen die Querschliffe der Bohrgänge als scharfrandige, meist kreisrunde Löcher, in anderen wieder mehrere, durch helle, unveränderte Grundsubstanz getrennte, rundliche Inseln, welche eine dichte Punktirung oder Strichelung zeigen und die am Längsschliff beschriebenen Felder im Querschliff darstellen. (Fig. 6 *F*). Endlich werden die Felder immer zahlreicher, grösser, die Trennungslinien immer schmäler, so dass zuletzt alle Structurdetails verschwinden und man eine undurchsichtige, punktirte oder gestrichelte Kalkmasse vor sich hat.

Morphologisch sind solche Stellen nicht mehr als Knochengewebe zu erkennen, wohl aber tritt die Structur unter dem Polarisationsmikroskope noch deutlich hervor in Form der bekannten, positiven Kreuze an den Havers'schen Lamellensystemen, wie sie Querschliffe fibrillenloser Knochen zeigen.

An ganz vereinzelten Stellen scheint auch die negative Doppelbrechung des Knochens verloren gegangen zu sein, indem Partien der Grundsubstanz ersetzt erscheinen durch unregelmässig angeordnete Kalkspatkrystalle, welche dann depolarisirend wirken und mitten im farbigen Bilde weiss oder grau erscheinen.

Dies sind aber hier noch, wie gesagt, ganz vereinzelte Stellen; dagegen werden wir dieses Vorkommen bei den nächsten, zu besprechenden Knochen, welche gleichsam in der Erhaltung um eine Stufe tiefer stehen, als die von Pikermi, in ausgedehnterem Maasse wahrnehmen, wodurch dann eine wirkliche „Versteinerung" des Knochens angebahnt ist.

Was die in den Knochen von Pikermi vorkommenden Fremdkörper betrifft, so kann ich mich kurz fassen. Manche Havers'sche Canäle und öfter auch die kolbenförmigen Enden der Bohrgänge sind mit braungelben Massen erfüllt, welche den beim *Mastodon* und *Halitherium Schinzi* beschriebenen ähneln; in einzelnen Knochenzellhöhlen finden sich ebensolche Körnchen in geringer Zahl, aber nirgends finden sich die Ausläufer derselben oder die Fibrillenröhrchen mit dieser Masse injicirt.

Überblicken wir zum Schlusse noch einmal kurz den eigenthümlichen Erhaltungszustand dieser Knochen, so haben wir für eine richtige Deutung der sonderbaren, destructiven Verhältnisse wenig Anhaltspunkte, und will ich mich auf eine Erörterung derselben noch nicht näher einlassen. Nur so viel bemerke ich, um eine Vorstellung anzuführen, dass dort, wo die Knochengrundsubstanz intact erscheint, nichts von fibrillärer Structur zu sehen ist.

Wir müssen also annehmen, dass hier an Stelle der zerstörten Fibrillen eine Ausfüllungsmasse getreten ist, die denselben Brechungsquotienten, vielleicht aber ein anderes Lösungsvermögen, als die Kalksalze des Knochens besitzt, so dass der eigenthümliche Lösungvorgang der Grundsubstanz zunächst wieder in den präformirten Fibrillenröhrchen vor sich geht, weshalb dann diese in Form der aufgefaserten Felder deutlich zu Tage treten.

Unbestimmter Röhrenknochen. Samos.

Er bietet ähnliche Verhältnisse, wie die Knochen von Pikermi, so dass ich mich hier kurz auf die Erwähnung der geringen Unterschiede beschränken kann.

Makroskopisch gewährt der Knochen ein mehr erdiges Ansehen und die Markhöhle ist mit drusigen Kalkspatkrystallen ausgekleidet. In Salzsäure lösen sich Splitter bis auf membranenartige Auskleidungen der Gefässcanäle und geringe Detritus-

massen vollkommen. Am Längsschliff finden wir farblose Inseln erhaltenen Knochengewebes mit lufthaltigen Zellenhöhlen, deren Ausläufer unsichtbar sind. Die Havers'schen Canäle sind grösstentheils mit Kalkspath erfüllt.

Auffallend gross ist die Zahl der eigenthümlichen, langgestreckten, relativ weiten, meist unverzweigten Canäle, welche diese Inseln erhaltenen Knochengewebes durchziehen, oft so dicht, das Bohrgang an Bohrgang gereiht erscheint. Sie gleichen in Form und Verlauf den Bohrgängen in den Pikermiknochen, erscheinen oft leer, ihre Contouren zart, sehr unregelmässig, so dass sie oft wie eingeschnürt, dann wieder ausgebuchtet erscheinen, das Ende ist meist kolbig angeschwollen.

Die übrigen Stellen des Schliffes erscheinen dicht gefasert, dunkel, entbehren aber der deutlichen Felderung, wie wir sie an den Knochen von Pikermi gesehen haben.

Das Polarisationsbild erscheint auf den ersten Anblick sehr complicirt. Die hellen Partien mit erhaltener Knochenstructur zeigen eine ziemlich starke negative Doppelbrechung. Die Bohrgänge in diesen Feldern treten durch eine niedrigere Farbe hervor, eine Erscheinung, die lediglich auf eine Verdünnung des Schliffes um die Dicke des Bohrganges zurückzuführen ist und auch beweist, dass diese Bohrgänge leer sind.

Ebenso erscheinen die übrigen, durch die dichte Faserung veränderten Stellen des Schliffes deutlich negativ bis auf Partien, welche für das Verständniss des Petrificationsvorganges sehr wichtig sind. Sie unterscheiden sich morphologisch nicht von ihrer Umgebung, da ja diese veränderten Knochenpartien überhaupt nichts mehr von Knochenstructur zeigen, ausser den mit Kalkspath erfüllten Gefässcanälen und der dichten Faserung, in welcher hie und da noch Andeutungen der einstigen Felderung wahrzunehmen sind. Während nun dieser veränderte Knochen, wie erwähnt, trotz gänzlichen Verlustes seiner Structur noch grösstentheils die charakteristische, negative Doppelbrechung zeigt, treten mitten in seiner Polarisationsfarbe Partien hervor, welche stark depolarisirend wirken; hier ist an Stelle des Knochens krystallinischer Kalk getreten, noch nicht in der reinen Form, wie er die Gefässcanäle erfüllt, aber in deutlichen Rhomboedern, die

meist mit ihrer Makrodiagonale parallel der Längsrichtung, aber auch senkrecht zu dieser orientirt erscheinen.

Hier geht also, ähnlich wie bei *Crocodilus proavus* eine Verkiesung, eine wahre Verkalkung mit Verlust der Knochenstructur oder richtiger gesagt eine Substitution der gegebenen Form des Knochens durch Kalkspat höchst wahrscheinlich auf Kosten der Kalksalze des Knochens vor sich.

Wir müssen diese Stellen etwas näher betrachten, weil sie uns einerseits die Bedeutung der Bohrgänge, eines so verbreiteten Vorkommens im fossilen Knochen, für den Versteinerungsprocess und anderseits die Art, wie die Knochenstructur verloren geht, verständlicher machen.

Einzelne Kalkspathpartien geben genau die Form der Bohrgänge wieder, während andere höchst unregelmässig erscheinen, durch die eigenthümlichen Formen ihrer Ränder jedoch erkennen lassen, dass sie aus einer Vereinigung oder Verschmelzung vieler Bohrgänge entstanden sind. Hier ist also ein wichtiger Unterschied von dem oben in Vergleich gezogenen Verkiesungsprocess zu constatiren, indem der Kalkspath immer erst secundär in den Bohrgängen auftritt, nie in der unveränderten Knochensubstanz, wie der Schwefelkies bei *Crocodilus proavus*.

Fassen wir diese Beobachtungen nun zusammen, so dürfte sich der Petrificationsvorgang nach dem Gesagten höchst wahrscheinlich so gestalten; zunächst entstehen auf eine uns nicht näher bekannte Weise die Bohrgänge, welche im Zusammenhang stehen mit dem Gefässcanalsystem. In ihrer Umgebung beginnt dann ein eigenthümlicher Lösungsprocess, welcher sich an die präformirten Wege der Fibrillenröhrchen hält (Auffaserung der Grundsubstanz, negative Doppelbrechung derselben); nun füllen sich die Bohrgänge mit kohlensaurem Kalk (Product des Lösungsvorganges?), welcher krystallinisch auftritt und sie in der oben angeführten Weise orientirt, oft so, dass ein Bohrgang von zwei zu einander senkrecht angeordneten Individuen erfüllt wird, was bei der Azimuthaldrehung des Objectes deutlich hervortritt.

So erfolgt eine Substitution der Knochenstructur durch Kalkspath, deren Ausdehnung aber von vorneherein bestimmt ist durch die Menge der Bohrgänge.

Am Querschliff zeigen die erhaltenen Knochenpartien nicht mehr die deutliche Lamellenbildung wie beim Pikermiknochen, wohl aber lufthaltige Knochenzellhöhlen, deren Ausläufer unsichtbar sind und zahlreiche Quer- und Schrägschnitte von Bohrgängen, theils mit scharfem Umriss, theils mit beginnender, peripherer Auffaserung; weiterhin rücken die aufgefaserten Felder wieder enger aneinander und verdecken die ganze Knochenstructur, indem sie dem Knochen das Aussehen einer dunklen, faserig-körnigen Kalkmasse verleihen.

Erkennt man die Havers'schen Lamellensysteme morphologisch nicht mehr, so treten sie noch sehr deutlich mittelst der Polarisation hervor, indem sie sich wieder durch positive Kreuze markiren; ebenso treten die in Kalkspath umgewandelten Stellen als stark depolarisirende, höhst unregelmässige Felder hervor.

An den Spongiosabalken sieht man die Zerstörung des Knochens oft bis auf zwei schmale Grenzstreifen erhaltener Knochensubstanz gediehen, was sich unter dem Polarisationsmikroskope scharf hervorhebt.

Jung-Pliocaen.

Hippopotamus. Rippe, Röhren- und Schädelknochen. Creta.

Diese Knochen sind von grossem, histologischem Interesse wegen ihres Erhaltungszustandes, der, ähnlich dem der Mastodonknochen, ein vorzüglicher ist. Die äusseren Bedingungen, unter welchen sie gelegen haben, müssen sehr günstige gewesen sein, da wir in denselben die feinsten Einzelnheiten des Baues der recenten Knochen wiederfinden; ja, sie gewähren durch eine Art eigenthümlicher Präparation, die im Laufe der Jahrtausende an ihnen vor sich gegangen ist, Bilder, welche geradezu geeignet sind, eine Streitfrage der modernen Histologie in Bezug auf den feineren Bau der Knochensubstanz zu erledigen. Doch bevor ich auf diese wichtigen Verhältnisse eingehe, will ich kurz die gröbere Morphologie besprechen.

Für das unbewaffnete Auge erscheinen sie dunkelschiefergrau, mit einer weisslichen, bis $1^1/_2$ *mm* dicken Rinde bedeckt, welche wie verwittert aussieht, aber wohl erhaltene Knochenstructur zeigt.

Sie zeigen beim Schleifen eine bedeutende Härte und sind nicht so brüchig, wie die beschriebenen Knochen des Unterpliocaen. Die Schliffe erscheinen durch eigenthümliche Einlagerungen dunkelbraun gefärbt und müssen sehr dünn sein, um mit starker Vergrösserung untersucht werden zu können, obwohl sich auch viele Stellen finden, wo die Knochengrundsubstanz vollkommen farblos erscheint; so z. B. die ganze, weisse Rindenpartie und manche Partien im Innern.

Betrachten wir nur z. B. einen Längsschliff durch die Rippe bei schwächerer Vergrösserung, so erblicken wir ein ungemein zierliches Bild, welches auf den ersten Anblick wenig von einem Trockenschliff einer recenten Rippe verschieden erscheint. Sämmtliche Knochenzellhöhlen mit ihrem zierlichen Geäder von Ausläufern sind mit schwarzer Masse vollkommen injicirt, die in dünnen Schichten (z. B. in Knochencanälchen) braun erscheint. Die Havers'schen Gefässcanäle erscheinen theils leer, nur mit braunen, membranenartigen Wandbelägen versehen, theils enthalten sie fremde Einlagerungen in Form pilzartiger Massen, worauf wir später zu sprechen kommen. So tritt das ganze Ernährungscanalsystem ungemein plastisch hervor, wie in einem vorzüglichen Injectionspräparate. Löst man einen Splitter des Knochens in Salzsäure, so kann man grössere Partien von Ausgüssen der Knochenzellhöhlen und ihrer Ausläufer, mittelst welcher sie zusammenhängen, als ein zierliches Gerüstwerk isoliren, welches sich aber nach längerem Verweilen in der Salzsäure ebenfalls löst.

Wir haben solche natürliche Injectionen schon an anderen Knochen bereits kennen gelernt, aber in so ausgezeichnetem Masse sah ich sie nur noch in einer ebenfalls sehr gut erhaltenen Rippe aus dem Miocaen Mittelsteiermarks (*Mastodon?*), wo die Injectionsmasse aber eine metallische (höchst wahrscheinlich Markasit) war, während die Havers'schen Canäle mit Kohle erfüllt waren.

Auch die Kittlinien sind an unserem Knochenschliffe sehr deutlich, besonders dort, wo längs derselben ein plötzlicher Wechsel in der Orientirung der Knochenzellhöhlen stattfindet; so findet man reine Profilansichten der Zellhöhlen durch eine scharfe Linie von einer Gruppe quer getroffener getrennt, oder zwischen zwei Lamellenzügen mit Längsansichten der Knochen-

höhlen erscheint ein Zwickel eingeschlossen, indem sie in der Fläche erscheinen, wobei dann viele Knochencanälchen im Querschnitt als dunkle Punkte wahrgenommen werden.

Was den Beobachter jedoch am meisten überrascht, sind zahlreiche Stellen, wo die Grundsubstanz zwischen den Zellhöhlen eine dichte, heller braune Streifung oder Faserung zeigt, welche an dickeren Stellen die ganze Grundsubstanz dunkelbraun, undurchsichtig erscheinen lässt. An dünneren Schliffstellen jedoch, besonders über schräg angeschliffenen Havers'schen Canälen, treten die braunen Fäserchen ziemlich scharf in der farblosen Grundsubstanz hervor und lassen Verlauf, Anordnung und Dimensionen deutlich erkennen. Dort, wo die Knochenzellhöhlen der Länge nach angeordnet erscheinen, verläuft auch die Strichelung parallel der Längsaxe derselben, senkrecht zu den Ausläufern, von welchen die Fäserchen durch ihre blässere Farbe, geringere Dicke und dichte Anordnung leicht unterschieden werden können. Fig. 7 stellt eine kleine Partie eines solchen Bildes in 385facher Vergrösserung dar, und man wird sofort die Übereinstimmung mit der von v. Ebner gegebenen Zeichnung (Arch. f. mikr. Anat. Bd. XXIX, Taf. XI, Fig. 2) von lufthältigen Fibrillenröhrchen erkennen. An den oben erwähnten dünnen Stellen lassen sich auch unschwer Messungen über die Dicke der feinen Fäserchen anstellen, die freilich bei der Kleinheit der Dinge nicht exact sein können; jedenfalls kommen aber solche möglichst sorgfältige Schätzungen der Wirklichkeit nahe, wenn sie mit denen anderer Autoren übereinstimmen.

Ich stellte solche Berechnungen mit verschiedenen Vergrösserungen an und kam immer zu dem gleichen Resultate. Mit Objectiv 7*a* Reichert erschien mir an günstigen Stellen immer ein braunes Fäserchen oder Röhrchen zwischen je zwei Theilstrichen des Ocularmikrometers deutlich von einem anscheinend doppelt so breiten Streifen farbloser Grundsubstanz jederseits begränzt, so dass die beiden benachbarten, parallel laufenden Röhrchen gerade von den schwarzen Theilstrichen des Mikrometers verdeckt werden. Der Werth eines solchen Zwischenraumes betrug für diese Linsencombination 3 μ, und nach dieser Schätzung hätten ohne Zwischensubstanz also 5—6 solcher

Röhrchen in einem Zwischenraum Platz, was für den Durchmesser des einzelnen 0·5—0·6 μ ergeben würde.

Mit apochromatischer Immersion Reichert 2 *mm* Brennweite und Compensationsocular Nr. 4, in welches der Massstab eingelegt wurde, konnte ich nur den Werth eines Röhrchens gegen die Distanz zweier Theilstriche abschätzen und bestimmte denselben auf $^1/_3$ oder wenig mehr; das Intervall wurde auf 1·6 μ berechnet, so dass sich der Fibrillendurchmesser auf 0·5 stellte. Dasselbe Objectiv mit Compensationsocular Nr. 8 zeigt ein braunes Röhrchen, mehr als die Hälfte eines Intervalles betragend, dessen Werth 0·96 μ ist.

Diese Resultate schwanken unter einander also höchstens um Hundertel von Mikren, stimmen aber auch mit der Schätzung v. Ebners an recenten Knochen vollkommen überein.

Obschon diese Messungen kaum mehr einen Zweifel über die Natur der braunen Fäserchen zulassen, so sind doch jene Stellen wohl zu beachten, wo ein solcher Faserzug beim Tieferstellen des Tubus von einem anderen meist unter 45° gekreuzt wird, ganz wie es nach v. Ebner und Kölliker der verschiedenen Anordnung der Knochenfibrillen in den verschiedenen Lamellen entspricht.

Alles in Allem ist es mir nach genauer Durchforschung dieser Schliffe nicht mehr zweifelhaft, dass man es hier mit einer natürlichen Injection der Fibrillenröhrchen zu thun hat, indem an die Stelle der organischen Fibrillen eine braune Substanz getreten ist, welche deren Form wiedergibt.

Ja, es gelingt sogar diese künstlichen Fibrillen durch Auflösung eines Splitters in Salzsäure in Bündeln zu isoliren, wobei sie dann ganz das Ansehen gebräunter Bindegewebsfibrillen gewähren.

Diese Thatsachen sind erklärlich, wenn man sich die Fibrillen des frischen Knochens als unverkalkt vorstellt; sie sind aber völlig unbegreiflich, wenn man mit Kölliker annimmt, dass die Knochengrundsubstanz aus verkalkten Fibrillen ohne Zwischensubstanz besteht.

Ich habe mich bei der Besprechung der Knochen vom *Mastodon* und derjenigen aus dem Unterpliocaen öfter des Aus-

druckes „Fibrillenrörchen“ bedient, ohne für die Berechtigung desselben weitere Beweise anzuführen, als die eigenthümlichen Polarisationserscheinungen und einzelne Stellen, an denen sie wie injicirt erscheinen. (Vgl. Fig. 3, a.)

Die erörterten Verhältnisse an den Knochen von *Hippopotamus* rechtfertigen nun diesen Ausdruck und führen einen neuen Beleg für die von v. Ebner betonte Anschauung in's Feld, dass die leimgebenden Fibrillen des Knochens unverkalkt seien, deren Beweiskraft wohl nicht von der Hand gewiesen werden kann.

Obwohl v. Ebner's letzte Arbeit in der Controverse mit Kölliker dazu angethan schien, alle Bedenken gegen seine Behauptung zu zerstreuen, so beharrt Kölliker dennoch heute noch auf seiner Meinung, und so viel mir aus seinen Bemerkungen über die Sache [1] hervorzugehen scheint, sind es vorzüglich drei Gründe, warum sich der ausgezeichnete Forscher ablehnend gegen die Anschauung v. Ebner's verhält: 1. Ist eine Kittsubstanz bisher im Knochen nicht, oder nicht in genügender Menge nachgewiesen. 2. Konnte sich Kölliker auch an stark geglühten Präparaten nirgends die Gewissheit verschaffen, dass andere Theile Luft enthalten, als die Knochencanälchen und Sharpey'schen Fasern, und 3. erkennt er den Polarisationserscheinungen nicht jene Wichtigkeit zu, welche sie nach v. Ebner für die Erledigung dieser Frage in der That besitzen.

Ich glaube nun an der Hand des Studiums der Structur fossiler Knochen wenigstens die Richtigkeit des Satzes von den „unverkalkten Fibrillen“ bestätiget zu haben und möchte zu den drei angeführten Punkten noch Folgendes bemerken: Für die Beantwortung des ersten Punktes gewinnen wir an unseren Schliffen keine Anschauung, und muss ich betreff dessen auf die Ausführungen v. Ebner's in seiner zuletzt angeführten Arbeit (S. 223) und auf die folgende Beschreibung des Knochengewebes vom Gaumenbein des Torfschweins verweisen; wohl aber überzeugt man sich an diesen Schliffen mit deutlich injicirten Fibrillen-

[1] Über den feineren Bau des Knochengewebes. Vorläufige Mitth. Sitzungsber. d. Würzburger Phys. med. Gesellsch. 1886. — Der feinere Bau des Knochengewebes. Zeitschrift f. wissensch. Zool. Bd. 44. — Handbuch der Gewebelehre 1889. S. 296.

röhrchen, dass zwischen den Fibrillen Platz genug ist für Kittsubstanz und Kalksalze.

Was den zweiten Punkt betrifft, so spricht die natürliche Injection der Fibrillenröhrchen an fossilen Knochen und die Imbibitionsfähigkeit der lufthaltigen Fibrillenröhrchen deutlich genug dafür, dass bei Zerstörung der Fibrillen lufthaltige oder durch andere Körper ausfüllbare Räume an Stelle der Fibrillen treten.

Am deutlichsten ist jedoch an fossilen Knochen, die nachweisbar fibrillenlos sind, die Umkehr der Polarisationserscheinungen im Gegensatz zu fibrillenhältigen Knochen, wie aus dem bisher Erörterten zur Genüge erhellt; wenn Kölliker behauptet, dass er an seinen gekochten Schliffen, selbst wenn er sie trocken untersuchte, immer noch die typischen Farben normalen Knochens sah, nur hie und da eine geringere Intensität und eine gewisse Unbeständigkeit im Auftreten der Farben, so wird er sich an gut erhaltenen fossilen Knochen, die durch die Länge der Zeit ihrer Fibrillen zweifellos beraubt sind und der Structur nach gut ausgekochten, recenten Knochen vollkommen entsprechen, unzweifelhaft vom Gegentheil überzeugen.

Diese Bedeutung der Polarisationserscheinungen wird an unseren Objecten noch dadurch erhärtet, dass wir im nächsten Abschnitte fossile Knochen kennen lernen, die in der That auch in ihren Polarisationserscheinungen ganz den recenten entsprechen, an denen wir aber dann auch die wohlerhaltenen, leimgebenden Fibrillen nachweisen können.

Um zur Besprechung unserer Schliffe zurückzukehren, bemerke ich, dass Stellen, wie die in Fig. 7 dargestellte, welche die Verhältnisse gleichsam schematisch wiedergeben, nicht sehr häufig sind. An vielen, besonders dickeren Schliffpartien erscheint die Fibrillirung so dicht, dass sie die Knochenhöhlen und ihre Ausläufer gar nicht zur Wahrnehmung kommen lässt, besonders wenn letztere nicht auch injicirt sind, was vielfach der Fall ist.

Weiters darf man mit dem gegebenen Bilde nicht jene Stellen verwechseln, wo die Knochenzellhöhlen der Fläche nach getroffen sind, und die injicirten Ausläufer, meist quer getroffen, eine dichte Punktirung der Grundsubstanz bedingen und so ein Bild hervorrufen, wie es Kölliker in seiner neuesten Auflage

der Gewebelehre Fig. 215 von der Oberfläche des Schienbeines eines Kalbes darstellt.

Schräg angeschnittene Knochencanälchen können oft ein den injicirten Fibrillenröhrchen ähnliches Bild hervorrufen, sie erscheinen aber immer viel massiger, distanter, meist auch dunkler und entbehren vor Allem der charakteristischen Anordnung.

Beweiskräftig sind nur jene Stellen, wo Knochenhöhlen und Canälchen deutlich injicirt erscheinen und die dichte, fibrilläre Streifung senkrecht zu den Canälchen als etwas Besonderes sichtbar ist.

Viele Partien des Knochens sind, wie bereits erwähnt, ganz farblos, ohne jede Einlagerung, besonders an den Querschliffen, die ich besitze, obgleich man auch dann noch die fibrilläre Zeichnung deutlich genug wahrnehmen kann.

Um hier auch gleich die Querschliffsbilder zu besprechen, hebe ich zuerst hervor, dass die Havers'schen Lamellensysteme scharf umgrenzt hervortreten; oft erscheinen sie so dicht aneinandergelagert, dass wir gar keine Schaltlamellen, nur Kittsubstanz zwischen ihnen finden, in welcher häufig noch dunkle Massen eingelagert erscheinen, worauf wir noch zurückkommen. Meist jedoch finden wir zwischen den Havers'schen Lamellensystemen wohlentwickelte Schaltmellen, welche ausgezeichnet sind durch zahlreiche Sharpey'sche Fasern; sie erscheinen entweder lufthältig oder mit der selten dunklen Masse injicirt, wie die Knochenhöhlen und Gefässcanäle, treten daher sehr deutlich hervor, so dass das ganze Bild sehr an einen nach Kölliker's Methode halbgeglühten Querschliff eines Röhrenknochens erinnert.

Die einzelnen Querschliffe Havers'scher Systeme zeigen sehr schön die abwechselnd punktirten und gestreiften Lamellen mit dazwischen gelagerten Knochenhöhlen.

Die Injection mit brauner Masse ist meist nur in einem schmalen Ring um den centralen Gefässcanal zu sehen, an vielen Stellen jedoch betrifft sie den ganzen Querschliff. Dann erkennt man wieder zwischen den Ausläufern der Knochenhöhlen die injicirten Fibrillenröhrchen am deutlichsten in den punktirten Lamellen als dunkle Punkte, während sie in den gestreiften Lamellen nicht so deutlich hervortreten.

Die Polarisationserscheinungen zeigen wieder das umgekehrte Verhältniss, wie bei recenten, fibrillenhältigen Knochen. Am reinsten beobachten wir sie an den farblosen Längsschliffen durch die Rinde; sie erscheinen deutlich negativ. An den injicirten Längsschliffen werden die Polarisationsfarben durch das dunkle Braun entsprechend modificirt.

An den Querschliffen zeigen die Havers'schen Systeme prachtvolle, positive Kreuze in verschiedenen Formen; am häufigsten gehen die Kreuzschenkel nur durch ein paar centrale und periphere Lamellen, während der breite Kreisring in der Mitte neutral, das heisst in allen Azimuthen in der Farbe des Gypsgrundes erscheint. An einzelnen Systemen gehen die Kreuzschenkel durch alle Lamellen durch, am seltensten ist die erste Form mit fehlendem centralen Kreuz.

Wir haben nun noch kurz der fremdartigen Einschlüsse zu gedenken, welche in diesem Knochen vorkommen.

Die Formen, in welchen sie auftreten, sind sehr mannigfaltig, ohne dass wir jedoch daraus auf ihre Natur einen Schluss ziehen könnten. Wir haben schon als solche fremde Einlagerungen kennen gelernt: die braunen Massen in den Fibrillenröhrchen und Knochencanälchen, die dunklen Massen in den Knochenhöhlen und Sharpey'schen Fasern; dieselben erfüllen auch das Lumen mancher Gefässcanäle, während andere wieder nur eine membranartige Auskleidung besitzen.

Sehr bemerkenswerth ist die Beobachtung, dass sich diese dunklen Massen ausser in den Gefässcanälchen und deren nächster Umgebung (man erinnere sich der Querschliffsbilder) vornehmlich in den Kittlinien vorfinden, als ob hier ihre Verbreitung weniger Widerstand gefunden hätte. An manchen Schliffen erscheinen fast sämmtliche Kittflächen bedeckt mit diesen schwarzbraunen Massen, während die Lamellen dazwischen farblos erscheinen, was dem ganzen Knochen ein höchst eigenthümliches Gepräge giebt: es wird dadurch am Längs- wie am Querschliff die Discontinuität der Structur ganz besonders in's Auge fallend.

Weiters nehmen diese anscheinend amorphen Körper Formen an, welche sehr an organische Gebilde erinnern.

In Havers'schen Canälen und von diesen oder den interlamellären Massen ausgehend, bilden sie Formen, welche zwischen

einfachen Gängen und reichlichen Geflechten die mannigfachsten Übergänge zeigen. Diese Geflechte, welche auch die Lamellen in beliebigen Richtungen durchsetzen, sind exquisit dendritisch und zwar meist unter spitzen Winkeln verzweigt, beginnen mit einem dünnen Stiele, während sie im Laufe der Verzweigung förmlich keulenförmig dicker werden. In Fig. 8 ist eine einzelne solche Vegetation von einfacherem Typus dargestellt. Daneben finden wir aber in den Gefässcanälen auch dünne, 1—2 μ im Durchmesser betragende Fäden, welche ebenfalls verzweigt, aber ziemlich gleichmässig dick sind. Diese dünnen Fäden scheinen nun die gröberen, dendritischen Geflechte zusammenzusetzen, wie ich aus einer öfters zu beobachtenden Längsstreifung an den letzteren, zu der sich stellenweise auch noch eine scheinbare Segmentirung gesellt, vermuthe.

In der Nähe dieser pilzähnlichen Gebilde findet man öfter auch Knochenzellhöhlen mit feinsten Körnchen erfüllt, so dass man im Ganzen hier eine ähnliche Mannigfaltigkeit der Bilder findet, wie bei den Mastodonknochen, nur dass hier die Injection der feinsten Räume (Fibrillenröhrchen, Sharpey'sche Fasern, Knochencanälchen und Zellhöhlen) eine vollkommenere ist.

Diluvium.

Torfknochen aus dem Laibacher Moor. *a.* Os palaticum, sus scropha b. Os zygomaticum Reh? *c.* Unbestimmte Gesichtsknochen.

Sämmtliche Knochen zeigen eine Färbung und ein Ansehen, welche an gegerbtes Leder erinnern. Sie schleifen sich langsam und zeigen noch einen gewissen Grad von Elasticität und Biegsamkeit wie recente.

a. Vom Gaumenbein des Torfschweins wurden Längs-, Quer- und Flächenschliffe angefertigt. Bei mikroskopischer Untersuchung fällt an allen zunächst das überaus scharfe Hervortreten einer anscheinend faserigen Structur auf, in welchem Bilde die zart contourirten Knochenzellhöhlen, deren Ausläufer nur stellenweise angedeutet sind, ganz in den Hintergrund treten.

Um den eigenthümlichen Charakter und die Natur dieser scheinbaren Faserung, welche dem Beobachter bei schwacher Vergrösserung als solche erscheint, zu verstehen, müssen wir dieselbe genau und mit den stärksten Vergrösserungen untersuchen.

Schon mit Objectiv IV. Oc. III Reichert kann man das starke Lichtbrechungsvermögen, die gröberen Umrisse und die Anordnung dieser „Fasern“ [1] erkennen.

Sie erscheinen stärker lichtbrechend, als die Grundsubstanz, bei hoher Einstellung hell glänzend, bei tiefer dunkel. Sie haben die Form von kurzen Spindeln oder spitzrhombischen Feldern und besitzen nirgends eine grössere Länge, wie sie eigentlichen Fasern entsprechen würde. Ihr Querdurchmesser erreicht an der dicksten Stelle in der Mitte 2·5 μ und mehr. Ihre Anordnung und Zugrichtung in verschiedenen, unter einander gelegenen Ebenen sind sehr deutlich wahrzunehmen und erinnern an die der Fibrillen. Die Dichtigkeit ihrer Anordnung ist, wie man besonders an dünnen Schliffstellen leicht sehen kann, eine viel geringere als die der Fibrillen; sie erscheinen an solchen Stellen ganz distinct, oft durch Zwischensubstanzstreifen vom drei- und vierfachen Durchmesser ihrer eigenen Dicke getrennt.

Schon aus dieser objectiven Schilderung wird man erkennen, dass diese „Fasern“ unmöglich den Knochenfibrillen oder Fibrillenröhrchen entsprechen können; ihre Dicke würde höchstens gestatten, sie als Fibrillenbündel aufzufassen, wogegen aber die an beiden Enden zugespitzte Form, die geringe Länge und die weiten Abstände zwischen den Pseudofasern sprechen.

Wie verhält es sich mit der Doppelbrechung? Dünne Splitter in Alkohol untersucht zeigen über dem Gypsplättchen in der Additionslage ein Blaugrün, an den dicksten Stellen ein Grünlichgelb, in der Subtractionslage ein mehr gleichmässiges Tieforange.

Durch Zusatz von Xylol schwindet diese Doppelbrechung nicht, und wenn man die in Balsam eingeschlossenen Schliffe untersucht, so erscheinen sie alle positiv doppelbrechend in Bezug auf die Längsrichtung der groben Faserung, welche mit den Längsaxen der Zellhöhlen parallel läuft.

Der Knochen ist also in der That positiv doppelbrechend, wie recenter, muss also noch die leimgebenden Fibrillen oder den Leim in gespanntem Zustande enthalten.

---

[1] Ich werde mich des Ausdruckes „Fasern“ zur Bezeichnung dieses Structurdetails bedienen, bis uns die schrittweise Untersuchung die wahre Natur derselben und damit auch die richtige Bezeichnung kennen lehrt.

Wir wollen auf den Nachweis der Fibrillen später eingehen und vorerst noch den optischen Charakter unserer Pseudofasern näher ins Auge fassen.

Die polarisationsmikroskopische Untersuchung so feiner Structurverhältnisse ist nicht immer leicht; wenn man aber den Condensor über dem Polarisator entfernt und die „Fasern" mit einem stärkeren Objectiv (System *F*, Zeiss) untersucht, so sehen wir den Knochen in der Additionslage deutlich in blauer, in der Subtractionslage in gelber Farbe, während unsere Fasern in beiden Stellungen in einem dunkleren, röthlichen Ton erscheinen. Man erhält dann den Eindruck, als bildeten sie spitzrhombische Lücken in einem Flechtwerke.

Wir können schon jetzt durch einen einfachen Schluss zu einer bestimmten Anschauung über die Natur dieser scheinbaren, derben Faserung gelangen. Die Fibrillen müssen nach dem optischen Befunde vorhanden sein, diese derben „Fasern" können es vermöge ihrer morphologischen und optischen Verhältnisse nicht sein, also können die Fibrillen nur zwischen denselben verlaufen; wir nehmen sie nur nicht wahr, wegen der starken Lichtbrechung der groben „Fasern". Dass es sich in der That so verhält, erkennen wir sehr deutlich an einem geglühten Schliffsplitter; hier tritt die feinfibrilläre Zeichnung sehr scharf hervor, ebenso die Contouren der Zellhöhlen und deutlich, wenn auch schwach, die Knochencanälchen, die grobfaserige Zeichnung jedoch ist verschwunden, ohne dass an ihre Stelle etwas Fremdartiges getreten wäre.

Nach dieser Erkenntniss können wir nun auch über die Natur der groben „Fasern" ganz bestimmt aussagen, dass sie zwischen den sich durchschneidenden Fibrillenbündeln gelegene Maschenräume sein müssen, woraus sich auch ihre Form hinlänglich erklärt.

Wir müssen auch hier an die Erfahrungen an recenten Knochen erinnern.

Schon Sharpey hat hervorgehoben, dass die Knochenfasern sich vielfach durchkreuzen, anastomosiren und rhombische Maschen bilden, und bei v. Ebner[1] finden wir sowohl Bilder, als eine Beschreibung, welche dem von uns Gesehenen ziemlich genau entspricht; er

[1] Über den feineren Bau der Knochensubstanz, l. c. S. 29.

sagt: „Untersucht man die Bündel an den Rissenden der Lamellen mit den stärksten Vergrösserungen, so erhält man den Eindruck, dass sie der Fläche der Lamellen entsprechend unter einander verflochten sind, so dass spitzere oder stumpfere, rhombische Maschen entstehen, in welchen häufig die Durchschnitte von Knochencanälchen zu sehen sind (Fig. 7 und 8, Taf. I)". An einer anderen Stelle[1] finden wir noch die wichtige Bemerkung, dass die Knochencanälchen sich ausnahmslos durch die Kittsubstanz bohren, welche die mehr oder weniger spitzrhombischen Maschenräume zwischen den Fibrillenbündeln ausfüllt.

Wir haben bis jetzt der Zellhöhlen und ihrer Canälchen nur nebenbei gedacht und müssen an unseren Maschenräumen auch noch die eben citirte Forderung erfüllt finden, wenn unsere Behauptung richtig sein soll, dass die beschriebene grobe „Faserung" den interfasciculären Spaltsäuren entspricht.

Die Knochenzellhöhlen sind mit Luft erfüllt, ebenso ihre Ausläufer; wird dieselbe am infiltrirten Schliff durch den stark aufhellenden Balsam verdrängt, so erscheinen die Zellhöhlen als Lücken mit zartem Contour, während die Ausläufer meist gar nicht sichtbar sind oder nur an günstigen Stellen als zart angedeutete Streifung senkrecht auf den Zug der Fibrillen hervortreten.

Untersuchen wir aber eine dünne Schliffstelle, an der die interfasciculären Kittmaschen distinct hervortreten mit apochromatischer Immersion, so bietet sich uns ein Bild, wie ich es in Fig. 9, Taf. II darzustellen versucht habe und welches wohl den letzten Zweifel über unsere Auffassung schwinden macht.

Die bei schwacher Vergrösserung so auffallend starke Lichtbrechung der rhombischen Maschen ist mit zunehmender Vergrösserung nicht mehr so auffallend und mit der Immersion von 2*mm* Brennweite, Compensationsocular 8 oder 12 betrachtet, erscheinen sie als mattglänzende, spitzrhombische Felder, in deren jedem ein, zwei, selbst drei vacuolenartige Gebilde wahrgenommen werden, welche halbrund, bald elliptisch erscheinen. Bei aufmerksamer Betrachtung kann man sie bei wechselnder Focuseinstellung meist in Zusammenhang finden

---

[1] l. c. S. 35.

mit einem der Länge nach zu sehenden Knochencanälchen, welches mit der nächst gelegenen Knochenzellhöhle in Verbindung steht.

Die wie Vacuolen erscheinenden runden oder elliptischen Lücken in den interfasciculären Maschenräumen sind die Quer- oder Schrägschnitte der Knochencanälchen, wie sich direct beobachten lässt und womit auch Dimensionen und Vertheilung übereinstimmen.

Bei dieser starken Vergrösserung wird nun auch an manchen Stellen zwischen den Maschen die zarte, fibrilläre Zeichnung sichtbar, und somit findet das von vorneherein schwer verständliche Bild eine befriedigende Erklärung. Nun wird auch die Zugrichtung der Kittmaschen und ihre Anordnung in weiteren Zwischenräumen verständlich; diese entspricht den Knochenkanälchen, jene muss nothwendig mit der Zugrichtung der Knochenfibrillen übereinstimmen, wie ja schon v. Ebner die Abhängigkeit der Anordnung der Kittsubstanz von der der Fibrillen nachgewiesen hat. Der Grund, warum an diesen Präparaten die Kittsubstanz so augenfällig bemerkbar ist, muss in einer nicht näher verständlichen Veränderung ihres Brechungsvermögens gesucht werden.

Über ihr mikrochemisches Verhalten kann ich nur folgende Angaben machen, die das Ergebnis von Parallelversuchen sind, welche ich an vorerst auf histologisches Verhalten und Doppelbrechung genau untersuchten Schliffen anstellte.

Bei 16stündigem Liegen in Äther oder absolutem Alkohol waren die stark lichtbrechenden Kittsubstanzmaschen verschwunden, dagegen traten Knochenzellhöhlen und Canälchen ungemein deutlich hervor; Xylol bewirkte in derselben Zeit nur eine unvollständige Lösung, die Maschenräume waren noch erkenntlich, wenn auch nicht mehr so deutlich.

In allen drei Fällen erschien die positive Doppelbrechung nicht merklich geändert.

Ein geglühter und lange (durch 19 Stunden) gekochter Schliff zeigte auch nichts mehr von den faserartigen Massen; bei dem ersteren war die Doppelbrechung schwach negativ geworden, bei letzteren noch deutlich positiv geblieben. Schliffe, durch 16 Stunden in 20procentiger Natronlauge gelegen, zeigten sich mit zahlreichen, kleinsten Tröpfchen bedeckt, welche bei hoher Einstellung hell, bei tiefer dunkel erschienen, sich also wie Fett-

tröpfchen verhielten; die starken glänzenden Maschenräume waren verschwunden, dagegen trat die fibrilläre Zeichnung, wie auch in den beiden vorigen Fällen sehr deutlich hervor.

Unverändert blieben die Schliffe in Bezug auf die Kittsubstanzmaschen an Schliffen, die in salzsäurehältiger Kochsalzlösung entkalkt worden waren.

Nach diesen Beobachtungen scheint es sich um einen fettartigen Körper zu handeln; den Effect des Kochens könnte man sich so erklären, dass das durch die Hitze flüssig gewordene Fett mechanisch entfernt wurde.

Wir haben nun noch den Nachweis des histologischen Substrates für die positive Doppelbrechung, nämlich den der leimhältigen Fibrillen zu erbringen. Das geschieht am einfachsten durch die Entkalkung eines Schliffes in v. Ebner's Entkalkungsflüssigkeit; dabei bleibt der „Knochenknorpel" zurück und zeigt alle Structurdetails des kalkhältigen Schliffes und ebenso hat die positive Doppelbrechung desselben keine Einbusse erlitten.

Das Havers'sche Canalsystem stellt ein eigenthümliches, reichlich anastomosirendes, ziemlich dichtes Maschenwerk dar und enthält keine fremden Einschlüsse. (Fig. 10, B, Taf. II.)

b) Vom os zygomaticum besitze ich nur einen Schliff parallel zur Oberfläche des Knochenbogens.

Derselbe erscheint, obwohl sein Gehalt an Kalksalzen kaum geändert sein dürfte, wie ein entkalkter Knochenschliff mit gequollenen Fibrillen; die Structur ist ganz verwischt, die Knochenzellhöhlen erscheinen nur als enge Spalträume in der gleichmässig braun gefärbten, stellenweise wie homogen erscheinenden Grundsubstanz; nur Gefässcanäle und die Grenzen abgerissener Lamellen sind deutlich wahrnehmbar.

Bringt man den Schliff mit der Längsrichtung der Gefässcanäle in die Additionsebene, so erscheint er gleichmässig in sinkender Farbe, bis auf wenige Stellen, welche noch steigende Farbe, Blau II. O. zeigen. Untersucht man die anscheinend positiv doppelbrechenden Stellen genauer, so sieht man, dass hier keinesfalls die Fibrillen eine zur Additionsrichtung senkrechte Zugrichtung besitzen, sondern dass hier in der That noch Leim enthalten ist, während der grösste Theil des Knochens sich wie ein ausgekochter Schliff verhält. Dieser geringere Erhaltungs-

zustand im Gegensatz zum Gaumenbein wird wohl verständlich, wenn man die Dünnheit und oberflächliche Lage des Jochbeins bedenkt, welche es zerstörenden Einflüssen leichter zugänglich machen mussten.

Eine besondere Beachtung verdient dieser Knochen jedoch wieder durch das Vorkommen von Bohrgängen, welche eine so eigenthümliche Art besitzen, dass ich bei ihrem Anblick zuerst schwankend wurde, ob man alle die beschriebenen anderen Canäle wohl ohneweiters auf die Einwirkung pflanzlicher Organismen zurückführen könne, wenn dies auch für manche (*Mastodon*, *Hippopotamus*) sehr wahrscheinlich erscheint. Fig. 10 A giebt die Bilder zweier solcher Bohrgänge genau wieder und Niemandem dürfte ihre Ähnlichkeit mit den Gängen kleiner Insecten entgehen. Die Weite der Canäle beträgt 8—9 μ, während besonders am Zusammenfluss mehrerer Gänge Ausbuchtungen vorkommen, welche eine Weite von 16—17 μ erreichen. Sie erscheinen bis auf wenige, winzige Körnchen leer und sind nicht sehr zahlreich, sondern meist auf die oberflächlichen Partien des Knochens beschränkt.

Da ich in der Kenntniss niedriger, pflanzlicher Organismen, die man für das Zustandekommen dieser Canäle hätte verantwortlich machen können, nicht bewandert bin, so zeigte ich meine Präparate einem pilzkundigen Collegen, und Herr Privatdocent Ritter v. Wettstein hatte die Liebenswürdigkeit, dieselben durchzusehen und über die Natur der meisten dieser Bohrgänge eine bestimmte, wenn auch negative Erklärung abzugeben, welche ich wegen des Interesses, das man diesem häufigen Vorkommen in fossilen Knochen besonders in Hinsicht auf die Publication Roux's zuwenden muss, hier mit den Worten des Untersuchers, dem ich mich zu herzlichem Dank verpflichtet fühle, folgen lasse.

„Die von mir gesehenen Präparate von *Mycelites* lassen für mich keinen Zweifel darüber zu, dass die sämmtlichen fraglichen Gebilde, mit Ausnahme jener im Hippopotamus-Röhrenknochen, keine Pilze sind. Wenigstens lassen sie, und nur so weit kann man ja mit Rücksicht auf Fossilien bestimmtes sagen, keine Analogien mit recenten Pilzen zu.

Gegen die Pilznatur sprechen folgende Momente.

1. Der Nichteintritt der Cellulose-Reactionen. Im Schweizer'schen Reagenz (Kupferoxydammoniak) erfolgte keine Lösung. — Jodjodkalium und Schwefelsäure sowie Chlorzinkjod gaben selbst nach mehrstündigem Einwirken keine Färbung.

Man könnte immerhin einwenden, dass die Ursache des Nichteintrittes der Reaction darin gelegen sei, dass man es eben mit der als „Pilzcellulose" bezeichneten Modification der Cellulose zu thun habe. Doch unterblieb auch die Reaction, nachdem das Präparat durch zwölf Tage der Einwirkung von Kalilauge ausgesetzt war.

2. Fehlen von Membranen. Eine Zellmembran ist in den mir vorliegenden Präparaten nirgend zu sehen, ebenso auch nirgend sichere Scheidewände. Ich habe gerade diesem Umstande besondere Aufmerksamkeit zugewendet. In manchen Fällen glaubte ich Scheidewände zu sehen, ähnlich wie sie Roux abbildet, doch stellte sich dies bei genauerem Zusehen stets als irrthümlich heraus.

Das Fehlen der Membranen und das Ausbleiben der Cellulose-Reaction beweisen, dass auf keinem Falle der Pilz selbst vorhanden ist, es könnte sich also höchstens noch um Ausgüsse von Pilzhöhlungen handeln. Doch auch gegen diese Ansicht sprechen weiters folgende Momente.

3. Die Dicke der Fäden. Die Mycelfäden parasitischer Pilze schwanken in der Dicke zwischen 2 und 4 μ. Dickere Hyphen kommen nur bei besonders üppigem Wachsthume (und zwar vorwiegend in flüssigen Medien) und bei Dauermycelien vor. Ferner finden sich Mycelfäden von bedeutenderer Dicke bei Saprolegniaceen, bei denen allerdings Fäden bis zu 40 μ. Dicke vorkommen; doch sind dieselben hier sicher auszuschliessen.

4. Die Art der Verzweigung. Die Unregelmässigkeit in der Verzweigung der Mycelfäden ist eine bloss scheinbare. Jedes Mycel hat seine charakteristische, wenn auch oft etwas gestörte Verzweigung der Hyphen. Eine gesetzmässige Verzweigung fehlt aber in unserem Falle ganz. Ich habe eine Reihe von Stücken in ihrer Verzweigung genau studirt und kann sagen, dass eine solche Verzweigung bei keinem mir bekannten recenten Pilze vorkommt.

5. Die Art des Wachsthums. Es ist von keinem Pilze ein Wachsthum bekannt, das jenem des *Mycelites* nur halbwegs ähnlich wäre. In Geweben parasitisch oder saprophitisch wachsende Mycelien pflegen in Intercellularräumen oder sonstigen Höhlungen zu wuchern. Wenn direct Membrane durchbohrt werden, so geschieht dies entweder um die betreffende Zelle auszubeuten, und dann endigt die Hyphe in der Zelle, oder, wenn ein weiteres Durchbohren von Membranen erfolgt, dann sind es überaus zarte Mycelfäden, die dies ausführen und nicht Hauptstränge.

6. Die sogenannten Sporen. (Siehe Roux.) Was Roux als Sporen bezeichnet, habe ich in einem der vorliegenden Präparate deutlich gesehen. Wenn man ähnliche Sporenbildungen bei recenten Pilzen sucht, so findet man sie höchstens bei niederen Pyrenomyceten und Saprolegniaceen. Beides ist ausgeschlossen, da die ersteren die sporenführenden Schläuche niemals einzeln und isolirt, sondern immer in sogenannten Perithecien führen, letztere dagegen wohlabgrenzte kuglige oder eiförmige Sporangien von bedeutenden Dimensionen besitzen. Wenn man überhaupt eine Ähnlichkeit sucht, so wäre vielleicht eine solche mit Schwärmsporen mancher Pilze, z. B. der Saprolegniaceen, zu finden, besonders wenn man nur Abbildungen derselben in Betracht zieht. Dass es sich um die fossilen Reste solcher hier nicht handeln kann, wird sofort klar, wenn man deren Natur als zarte, hautlose Plasmaklümpchen erwägt.

Abgesehen jedoch von dieser Unmöglichkeit, ein Analogon der Sporenbildung unter den recenten Pilzen zu finden, sprechen zwei Gründe gegen die Auffassung dieser Bildungen als Sporen. 1. die ungleiche Grösse und 2. die Bildung im Innern des Nährbodens. Sporen sind Verbreitungsmittel, ihre Anlage im Innern eines festen Substrates ohne besondere Einrichtung zur späteren Befreiung wäre daher eine zweckwidrige Einrichtung."

c) Unbestimmte Gesichtsknochen.

Dieselben bieten nichts bemerkenswerth Neues. Ihre Structur ist vorzüglich erhalten, ohne fremde Einlagerungen; die Knochenzellhöhlen und ihre Ausläufer sind lufthältig und auch am aufgehellten Schliff deutlich wahrnehmbar. Die fibrilläre Zeichnung tritt am Längs- und Querschliff sehr deutlich hervor,

besonders dort, wo Lamellen abwechselnd im Längs- und Querschliff getroffen sind.

Untersucht man die Schliffe auf ihre Doppelbrechung, so findet man wieder eine positive, wie bei recenten Knochen; demgemäss entspricht die fibrilläre Zeichnung in der That den erhaltenen Fibrillen, wie man sich nun auch durch die Entkalkung eines Schliffes überzeugen kann.

Am entkalkten Schliff zeigen die gleich zu besprechenden Sharpey'schen Fasern, die ihre Doppelbrechung noch erkennen lassen, vielfach ein perlschnurartiges Aussehen. Ihr Vorkommen ist ein reichliches, aber nirgends bilden sie gröbere Bündel; da sie vielfach senkrecht zum Fibrillenverlauf angeordnet sind, treten sie im Polarisationsbilde scharf hervor, als blaue Fasern im gelben oder als gelbe im blauen Felde.

Am Querschliff findet man fast keinen Gefässcanal quergetroffen, sondern sie verlaufen meist tangential oder radial, durch kurze, fast rechtwinkelig abbiegende Queräste sich verbindend, so dass der ganze Knochen in oblonge Felder getheilt wird, deren Randpartien, die deutlich lamelläre Structur zeigen, je zwei begrenzenden Gefässen zugehörig sind, während in der Mitte ein Streifen faserigen Knochengewebes wie eine Grenzlinie durch das Feld läuft; in derselben liegen die zahlreichen Sharpey'schen Fasern, die senkrecht zu den begrenzenden Randlamellen verlaufen und so eine auffallende Querfaserung des oblongen Knochenfeldes bedingen.

Stellenweise nun erscheinen mitten in diesem Knochengewebe Querschnitte Havers'scher Lamellensysteme, welche sich durch ihre wellige, buchtige Kittlinie scharf von der Umgebung absetzen.

Dieser ganze Typus entspricht einem jugendlichen, unfertigen Knochen und können wir mit Bestimmtheit sagen, dass er einem jugendlichen Individuum angehört hat[1]. Zum Schlusse möchte ich hier noch Einiges über die merkwürdige Thatsache bemerken, dass fossile Knochen noch Leim, beziehungsweise leimgebende Fibrillen enthalten; es ist dies eine bekannte That-

---

[1] Man vergleiche Kölliker's Gewebelehre 1889. S. 272. Fig. 209.

sache, obwohl sie meines Erachtens nur für die Knochen des Diluviums Giltigkeit haben dürfte.

So erwähnt Valentin[1], dass Schliffe von Torfknochen des Hirsches und des Schweines aus der Umgebung der Pfahlbauten von Moosseedorf eine merklich schwächere Doppelbrechung darboten, als frische Knochen, welche Beobachtung besagt, dass sie sich doch noch wie recente Knochen verhielten, das heisst positiv doppelbrechend waren. Da es sich hierbei um Schliffe handelte, die jedenfalls in Balsam oder Lack aufgehellt waren, so wird man diese Doppelbrechung mit Recht auf den Leimgehalt der Knochen zurückführen können. Ich möchte die Richtigkeit dieser Angabe Valentin's nicht bezweifeln, da ich ja selbst leimhältige Torfknochen beschrieben habe, wogegen ich seine Angabe über die unveränderte Doppelbrechung des Knochengewebes von *Aceratherium*[2] und des Zahnbeines eines (anderen?) fossilen *Rhinoceros*[3] nicht ohneweiters für richtig halte.

v. Bibra[4] giebt ebenfalls an, dass Knochen vom Höhlenbären schon in wenigen Minuten Leim lieferten, „ja diesen vielleicht schon fertig gebildet einschlossen".

Schlossberger[5] endlich erwähnt, dass man in manchen fossilen Knochen den Knorpel (i. e. die organische Grundlage) noch völlig unverändert oder aber im Zustande eines Leimkörpers findet.

Gimbernat bereitete aus Mamuthknochen von Ohio vollständig gute Gallerte.

Arvicola. Unterkiefer. Zuzlavic. Böhmen.

Der halbe Unterkiefer dieses kleinen Nagers wurde in toto eingebettet und zu einem sagittalen Längsschliffe verwendet; ich kann daher nur auf diesen Schliff bezügliche Angaben machen.

Die Knochenstructur ist sehr gut erhalten und lässt sich besonders gut am unteren Rande des Kieferastes studiren, da der Knochen hier eine regelmässige, lamellöse Structur und die

---

[1] l. c. S. 262.

[2] Aeby. l. c.

[3] Valentin l. c. S. 264.

[4] l. c. S. 400.

[5] l. c.

Knochenzellhöhlen auf grössere Streken in reinen Profilansichten zeigt.

Die Lamellen besitzen fast die Länge des horizontalen Kieferastes, ohne von Kittlinien unterbrochen zu werden; wohl aber durchsetzen einige durchbohrende Canäle dieselben fast senkrecht.

Die Schichtung ist sehr ausgeprägt, indem immer eine breitere, längsgestreifte Lamelle abwechselt mit einer deutlich punktirten, schmäleren. Die Streifung der ersteren tritt sehr scharf hervor, ungefähr so, wie an stark erwärmten, in harten Balsam eingeschlossenen Schliffen recenter Knochen. Der ganze Knochen ist leicht gebräunt, an dünnen Stellen fast farblos und die erwähnte Fibrillenzeichnung hebt sich nur durch ihre von der Grundsubstanz verschiedene Lichtbrechung hervor.

Scharf umgrenzt treten die meist zwischen den Lamellen angeordneten Knochenzellhöhlen hervor und lassen dieselben mit schwächerer Vergrösserung einen breiten, glänzenden, kapselartigen Saum erkennen, den man jedoch nicht ohneweiters auf Rechnung der von Broesike[1] genauer beschriebenen Neumann'schen Knochenkapseln setzen darf. Untersucht man sie mit starker Vergrösserung, so findet man sämmtliche Zellhöhlen mit einer homogenen Masse von der Farbe eines Froschblutkörperchens erfüllt; sie erscheint meist von der Wandung gleichmässig retrahirt, wie eine geschrumpfte Knorpelzelle, so dass zwischen ihrem Rande und der Zellhöhlengrenze ein leerer Raum entsteht, welcher bei schwacher Vergrösserung als glänzender Saum imponirt. Dieser erscheint um so breiter, als an diesem Object die erwähnten Knochenkapseln (Grenzscheiden) wirklich deutlich hervortreten.

Die Inhaltsmassen besitzen eine der Configuration der Höhle entsprechende Form und zeigen häufig Quersprünge; über ihre Natur lässt sich nach dem Ansehen allein nichts sagen, aber ich halte es nicht für unmöglich, dass es sich hier um adiposirte Zellkörper handelt.

Die Ausläufer der Zellhöhlen sind selbst mit Apochromatimmersion schwer wahrzunehmen, nur schemenhaft angedeutet;

---

[1] Archiv. f. mikr. Anat. Bd. XXI. S. 695.

wo sie im Querschnitt getroffen sind, erscheinen sie als kleinste Löchelchen, welche vielfach von einem schmalen, lichteren Hof umgeben erscheinen, der hier wohl nur der Ausdruck der Grenzscheide der Canälchen sein dürfte.

Gegen die Symphyse finden sich zahlreiche Sharpey'sche Fasern als lufthältige, gröbere Röhrchen, zwischen denen die Knochenzellhöhlen ganz unregelmässig in den verschiedensten Richtungen zu einander angeordnet sind.

Bringt man den Schliff unter den Polarisationsapparat, so zeigt er dieselben Erscheinungen, wie ein recenter; in den oben beschriebenen Stellen, wo die Lamellen gut entwickelt sind, erscheint er in der Additionslage in Blau 2. O. bis Grüngelb, in der darauf senkrechten orange bis weisslichgelb. Dabei erscheinen die punktirten Lamellen als dunklere Streifen in der Polarisationsfarbe. Auch dieser Knochen ist also noch fibrillen- oder wenigstens leimhältig.

Die Havers'schen Canäle sind sehr unregelmässig in ihrem Verlauf, vielfach Schlingen bildend und entbehren grösstentheils der abgrenzenden Kittlinien, stellen also sogenannte Volkmann'sche Canäle dar.

Ihr Inhalt ist meist Luft, hie und da finden sich braune, kugelige Körnchen in denselben.

Ursus spelaeus. Alveole des Unterkiefereckzahnes. Aus einer mährischen Höhle.

Der Bau dieses Knochenfragmentes ist ein sehr unregelmässiger, die Structur eine typisch geflechtartige mit einzelnen, eingelagerten Havers'schen Systemen und auffallend reichlichen Sharpey'schen Faserbündeln.

Dieses Faserflechtwerk tritt besonders schön an einem Querschliff unter dem Polarisationsmikroskop hervor, da die sich durchflechtenden Bündel in steigenden oder sinkenden Farben, je nach ihrer Lage zur ersten Mittelebene der Gypsplatte erscheinen, während die quergetroffenen Bündel Sharpey'scher Fasern in den Lücken dieses Netzwerkes die Farbe des Gypsgrundes zeigen. Jedoch kann man besonders längs der Gefässcanäle auch wohlentwickelte Lamellenbildung wahrnehmen, und diese Stellen werden uns wieder zur Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung dienen.

Die Structurdetails sind wohlerhalten und bieten manche Ähnlichkeit mit denen des Gaumenbeins vom Torfschwein. Zunächst fällt dem Beobachter wieder eine eigenthümliche Faserung der Grundsubstanz auf, und zwar eine doppelte. Manche Felder des Schliffes zeigen eine typische, fibrilläre Zeichnung, besonders längs der Gefässcanäle und lassen auch die balsamerfüllten, zartumrissenen Zellhöhlen mit ihren feinen Ausläufern erkennen.

Andere Partien zeigen eine stark lichtbrechende, kurzderbfaserige Streifung, welche mit der des Gaumenbeins vom Torfschwein übereinstimmt. Auch hier rührt der Eindruck dieser Faserung von stärker lichtbrechenden, spitzrhombischen Maschen her, zwischen denen die eigentliche Fibrillirung läuft, die aber wegen ihres geringeren Lichtbrechungsvermögens kaum wahrgenommen wird. Auch die Knochenzellhöhlen und ihre zarten Ausläufer kommen in dieser groben Faserung schwer zur Wahrnehmung, nur sieht man in vielen der rhombischen Maschen einen oder mehrere Querschnitte von Knochencanälchen, aber lange nicht so deutlich, wie beim Gaumenbeim des Torfschweins.

Die Grenzen dieser Felder sind ganz unregelmässig und halten sich durchaus nicht an die natürlichen der Gefässcanäle und Kittlinien. Mitten in einem Lamellenzug, der die zarte Fibrillenzeichnung zeigt, treten auf einmal die starkglänzenden Maschen auf, und an solchen Stellen kann man zwischen sie hinein recht gut die fibrilläre Zeichnung verfolgen, was aber beim Dichterwerden der Maschen nicht mehr möglich wird.

Bemerkenswerth sind einige Stellen, wo ich die Knochencanälchen in grösserer Zahl im Querschliff getroffen habe; hier findet sich um dieselben ein lichter, concentrischer Hof an Stelle des rhombischen Maschenfeldes, und es dürfte schwer sein zu entscheiden, ob es sich hier um die erhaltene Grenzscheide, oder wieder, wie bei den rhombischen Maschen, um die in ihrem Lichtbrechungsvermögen geänderte Kittsubstanz handelt.

Ich halte das Letztere für wahrscheinlicher, da man um die Zellhöhlen nichts von Grenzscheiden bemerkt; dann würden diese Stellen gleichsam den Beginn der Veränderung im optischen Charakter der Kittsubstanz darstellen. Ein ähnliches Bild sehen wir an Querschliffen durch das Zahnbein in der Nähe cariöser

Herde, wo auch jedes Dentinröhrchen von einem stark lichtbrechenden Hof umgeben erscheint.

Was nun die Doppelbrechung des Knochens anlangt, so bietet derselbe unter dem Polarisationsmikroskope über dem Gypsplättchen ein sehr farbenbuntes Bild.

Stark positive Stellen wechseln mit negativen in derselben regellosen Weise, wie die oben beschriebenen fein- und grobgefaserten Felder, und wenn wir eine solche Grenzlinie, welche eine positive Stelle von einer negativen scheidet, näher untersuchen, so finden wir an derselben immer eine fibrillär gestreifte Partie übergehen in eine, welche die starkglänzenden Kittmaschen scheinbar grobfaserig erscheinen lassen.

Alle Felder, in denen die fibrilläre Structur deutlich zu Tage tritt, erweisen sich negativ, alle scheinbar grobgefaserten positiv doppelbrechend.

Ich muss hier noch erwähnen, dass diese Felder mit der veränderten Kittsubstanz im auffallenden Lichte betrachtet einen eigenthümlichen Reflex geben, der theilweise wohl von Luftherrühren mag; denn wenn man eine solche Stelle an einem in Alkohol liegenden Schliff mit dem Polarisationmikroskop untersucht, so zeigt sie bedeutend höhere Farben, als am aufgehellten Schliff. Jedoch darf man die positive Doppelbrechung dieser Stellen nicht vielleicht auf eine durch den geringen Luftgehalt bedingte Interferenzerscheinung beziehen; gegen eine solche Annahme spricht die relative Elasticität des Schliffes, der sich in Theile schneiden lässt, ohne zu zerbröckeln, was gewiss der Fall wäre, wenn er nur aus Kalksalzen bestünde. Der directe Nachweis, dass die positive Doppelbrechung dieser Stellen durch die erhaltene organische Grundlage bedingt ist, wird jedoch durch die Entkalkung eines Schliffes erbracht. An einem solchen entkalkten Schliffe ist die Knochenstructur an den meisten Stellen verloren gegangen, man sieht nur mehr unregelmässige, stark glänzende, tropfenartige, streifige Detritusmassen, weite Lücken, wo der Knochen, seiner organischen Grundlage beraubt, ganz aufgelöst wurde und endlich Stellen, wo die Knochenstructur noch gut erkenntlich ist und auch die zarten Fäserchen der Knochenfibrillen wahrgenommen werden können; diese Partien zeigen auch noch deutlich die positive Doppelbrechung.

Es ist nach diesem Bilde sehr wahrscheinlich, dass der Knochen neben unveränderten, leimgebenden Fibrillen auch gelösten Leim enthält.

Um noch einmal auf den eigenthümlichen Wechsel von Feldern mit fibrillärer Structur und solchen, in welchen dieselbe durch die stark lichtbrechenden Maschen verdeckt wird, zu kommen, so finden wir hier ein Analogon mit den besprochenen Erscheinungen am Gaumenbeim vom Torfschwein. Wie dort die fibrilläre Zeichnung erst sichtbar wurde, wenn das helle Maschenwerk der Kittsubstanz durch Glühen oder Ätherbehandlung entfernt war, so verschwinden hier nun stellenweise, vielleicht durch einen natürlichen Lösungsvorgang, die stark lichtbrechenden Kittsubstanzmaschen und die fibrilläre Zeichnung wird deutlich, zugleich ist aber auch der Leim gelöst worden, denn die Stellen haben ihre positive Doppelbrechung verloren; dort, wo die Lösung der Kittsubstanz noch nicht erfolgt ist, ist auch der Leim erhalten; daher die positive Doppelbrechung.

Ich glaube zwar nicht, dass Kittsubstanz und Leim zu gleicher Zeit zerstört werden, sondern es scheint die Veränderung im Lichtbrechungsvermögen der ersteren, welche wohl den Beginn ihrer Zerstörung bedeuten dürfte, der Auflösung des Leimes vorauszugehen.

Auffallend ist der eingangs erwähnte Reichthum des Knochens an Sharpey'schen Fasern; sie erscheinen in den Grundlamellen einzeln oder zu dickeren Bündeln vereint, an denen dann ihre rundlichen oder polygonalen Querschnitte deutlich wahrgenommen werden. In Fig. 11, Taf. II, habe ich eine Querschnittspartie halb-schematisch wiedergegeben, um einerseits die reichlichen Faserbündel derselben zu zeigen, andererseits, damit man wieder die volle Übereinstimmung mit den Verhältnissen an recenten Knochen erkennen möge, von welchen Kölliker[1] Abbildungen giebt, die der vorliegenden ganz entsprechen.

Überblicken wir kurz das Ergebniss der vorliegenden Untersuchung, so sehen wir als wichtigstes, dass die Doppelbrechung der fossilen Knochen in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle, entsprechend der Zerstörung der Fibrillen, des positiv doppelt-

[1] Gewebelehre 1889. S. 287, Fig. 229 und 230.

brechenden Elementes, eine der Doppelbrechung recenter Knochen entgegengesetzte, nämlich negative ist.

Knochen der jüngsten geologischen Epochen, welche unter günstigen, gleichsam conservirenden Bedingungen gelegen haben, können aber auch eine unveränderte Doppelbrechung zeigen für den Fall, dass die Fibrillen nicht zerstört worden sind.

Die Structur der meisten fossilen Knochen stimmt genau überein mit der von recenten. In einigen Fällen jedoch finden wir nicht unwesentliche Abweichungen von derselben, welche theils vielleicht als eine niedrigere Stufe der Entwicklung *(Ichthyosaurus)*, theils als eine charakteristische Eigenthümlichkeit durch besondere Lebensbedingungen ausgezeichneter, nunmehr ausgestorbener Thiere (Halitherien) aufzufassen sind. Untersuchungen über Structur und Entwicklung jetzt lebender Sirenen liegen nicht vor; es muss daher dahingestellt bleiben, ob sich bei diesen jetzt noch ähnliche Verhältnisse finden oder nicht.

Die Structurverhältnisse des fossilen Knochengewebes gestatten den bereits von Quekett und Aeby hervorgehobenen Schluss, dass die Entwicklung und die Lebensvorgänge an diesen Knochen einst nach ganz denselben Gesetzen abgelaufen sind, wie es noch heute geschieht. Bemerkenswerthe Abweichungen oder Modificationen scheinen bei den Halitherien stattgehabt zu haben.

Die Zerstörung fossiler Knochen ging oder geht heute noch vielfach durch Organismen vor sich, zu deren genauerem Studium diese objective Schilderung nur Anregung bieten soll.

Als letztes, aber nicht unwichtiges Ergebnis möchte ich noch die Erkenntniss anführen, dass das Studium der mikroskopischen Formverhältnisse fossiler Knochen eine grosse Bedeutung besitzt für die richtige Beurtheilung recenter Knochenstructur.

Wir finden in der Structur vieler fossiler Knochen vortreffliche Belege unserer heutigen Anschauung über Knochenstructur, und wir sehen, dass schwerer aufzudeckende Details derselben durch Veränderungen, welche in einer langen Reihe von Jahren an fossilen Knochen vor sich gegangen sind, uns deutlicher zur Wahrnehmung und Erkenntnis gebracht werden. Nach den vorliegenden Darstellungen wird man manche fossile Knochen als ein werthvolles Material zum Studium der normalen, recenten Knochenstructur erkennen müssen.

Figuren-Erklärung.

Tafel I.

Fig. 1. Partie des Havers'schen Canalsystems aus der Rippe von *Halitherium veronense*. Längsschliff. 20fache Vergr.

" 2. Stück eines Querschliffs derselben Rippe. *K.* Kittlinien. *H.* Havers'scher Canal. 120fache Vergr.

" 3. Längsschliffpartie aus dem grossen Röhrenknochen von *Mastodon*. Die Figur ist in den Details aus mehreren Präparaten construirt, um die wichtigsten Eigenthümlichkeiten des Knochens zu zeigen Fäden im Havers'schen Canal, der theilweise ganz von dunkler Masse erfüllt ist.

Bei *a* injicirte Fibrillenröhrchen und Knochenzellhöhlen; bei *b* einzelne kugelige Gebilde in einer Knochenzellhöhle. Vergr. 110.

" 4. Lappenförmige Masse im Knochen von *Mastodon*. Im Bereiche derselben und in der Nachbarschaft einige Knochenzellhöhlen und Fibrillenröhrchen injicirt. *H.* Gefässcanal. Vergr. 140.

" 5. *A.* Mit Salzsäure isolirte Röhrenstücke der Auskleidung eines Havers'schen Canals von *Mastodon*, mit den runden, theils doppelt contourirten Inhaltskörpern. Verg. 140. *B.* Einzelne Formen isolirter Inhaltskörper. Vergr. circa 300.

Tafel II.

Fig. 6. Querschliffpartie aus dem Metatarsus von Pikermi. *H.* Havers'scher Canal mit einem umgebenden Lamellensystem, welches die aufgefaserten Felder noch ziemlich distinct zeigt. *S.* zufällige Sprünge, theilweise in Kittlinien laufend. Vergr. 125.

" 7. Eine kleine Gruppe von injicirten Knochenzellhöhlen aus einem Längsschliffe der Rippe von *Hippopotamus* mit injicirten Fibrillenröhrchen. Vergr. 385.

" 8. Eine dendritische Vegetation aus den Knochen von *Hippopotamus*; bei *K* eine erfüllte Knochenzellhöhle. Vergr. 520.

Fig. 9. Eine Knochenzellhöhle *KZ* mit ihren Ausläufern und der angrenzenden Grundsubtanz aus dem Gaumenbein vom Torfschwein. *K.* starklichtbrechende Kittsubstanzmaschen mit Quer- (*A*) und Schrägschnitten (*A'*) von Knochencanälchen. *F.* Fibrillenbündel, sich durchflechtend. Apochromat. Immersion 2 *mm* Brennweite. Vergr. 880.

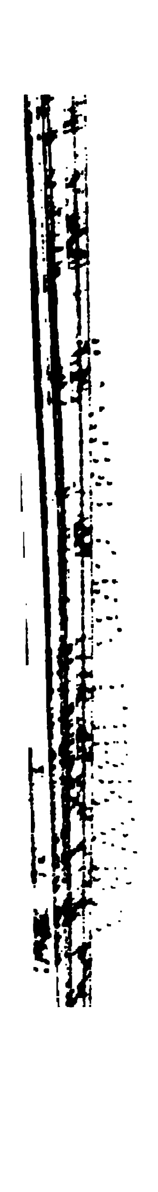
„ 10. *A.* Bohrgänge im Jochbein (Reh?) aus dem Laibacher Moor. *B.* Eine kleine Partie des Gefässcanalsystems aus demselben Knochen. Vergr. 110.

„ 11. Querschliffpartie aus der Alveole des Unterkiefereckzahns vom Höhlenbären. Der Knochen halbschematisch, die Vertheilung der Sharpey'schen Fasern und Bündel, 5 mit der Camera angelegt. Vergr. 50.



utor delin

Lith.Anst v Th.Bannwarth Wien.



Autor delin. Lith. Anst. v. Th. Bannwarth Wien, VII.

XVIII. SITZUNG VOM 18. JULI 1889.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von den Statthaltereien von Ober- und Niederösterreich vorgelegten Tabellen und graphischen Darstellungen der Eisbildung auf der Donau während des Winters 1888/89.

Das w. M. Herr Regierungsrath E. Mach übersendet eine Abhandlung von Dr. O. Tumlirz, Privatdocenten an der k. k. deutschen Universität in Prag, betitelt: „Das mechanische Äquivalent des Lichtes."

Das w. M. Herr Regierungsrath L. Boltzmann übersendet folgende vier Abhandlungen:

1. „Feldstärkemessungen an einem Ruhmkorff'schen Elektromagneten", von Dr. Paul Czermak und Dr. Victor Hausmaninger.

2. „Über die Abhängigkeit der Dielektricitätsconstante tropfbarer Flüssigkeiten von deren Temperatur", von Victor Fuchs.

3. „Über Faltenpunkte", von D. J. Korteweg.

4. „Uber die Art der Elektricitätsbewegung im galvanischen Lichtbogen", von H. Luggin.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn C. Glücksmann „Über Oxydation von Ketonen vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung."

Herr Prof. Lieben überreicht ferner vier Arbeiten aus dem Grazer Universitätslaboratorium:

1. „Zur Kenntniss der hydrirten Chinolinderivate,“ von Dr. Otto Srpek.
2. „Notiz über das Phloroglucin,“ von Prof. Z. H. Skraup.
3. „Über das Kynurin,“ von Z. H. Skraup.
4. „Über das Codeinmethyljodid,“ von Z. H. Skraup und D. Wiegmann.

Das w. M. Herr Hofrath L. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium von Dr. C. Pomeranz ausgeführte Arbeit „Über das Methysticin“ I.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Dr. Karl Exner: „Über die kleinen Höfe und die Ringe behauchter Platten“.

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner überreicht eine unter seiner Leitung von Dr. M. Grossmann ausgeführte Untersuchung: „Über das Athmungscentrum, insbesondere des Kehlkopfes.“

Herr Dr. Alfred Rodler, Assistent am geologischen Museum der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über *Urmiatherium Polaki*, einen Sivatheriden aus dem Knochenfeld von Maragha.“

Herr Prof. Dr. E. Lippmann überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit F. Fleissner ausgeführte Arbeit: „Zur Kenntniss einiger Derivate des Oxychinolins.“

Herr Dr. Guido Goldschmiedt überreicht zwei im I. chemischen Universitätslaboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Über die Einwirkung von Kalilauge auf Alkylhalogenverbindungen des Papaverins“.
2. „Zur Kenntniss der Papaverinsäure und Pyropapaverinsäure“. Diese Arbeit wurde in Gemeinschaft mit Dr. H. Strache ausgeführt.

Über die Athembewegungen des Kehlkopfes

(I. Theil.)

Das Respirationscentrum insbesondere des Kehlkopfes

von

Dr. Michael Grossmann.

(Mit 8 Textfiguren.)

Ausgeführt unter Leitung von Prof. Sigmund Exner in Wien.

Die Kehlkopfmuskeln werden, wie dies schon seit Galen bekannt ist, zum überwiegenden Theil vom N. laryngeus inferior innervirt. Sowohl die Muskelgruppe, deren Contraction zum Verschluss der Glottis führt, als auch jene, die das Öffnen der Stimmritze besorgt, empfangen die motorische Anregung zu ihrer antagonistischen Function hauptsächlich vom N. recurrens.

Auch der N. laryngeus medius und superior ist an der Innervation des Kehlkopfes betheiligt, wenn auch in weit geringerem Grade wie der N. recurrens.

Im vollen Einklange mit dieser Auffassung von den Innervationsverhältnissen des Larynx, steht nun die ebenfalls schon lange gekannte Beobachtung, dass nach Durchschneidung des einen N. laryngeus inferior, oder nach Aufhebung der Function dieses Nerven durch pathologische Verhältnisse das Stimmband der correspondirenden Seite gelähmt wird und zwischen Ab- und Adduction in jener Ruhelage verharrt, die Ziemssen in zutreffender Weise als Cadaverstellung bezeichnete.

Die Erfahrung am Krankenbette lehrt aber, dass nicht immer beide Muskelgruppen, die der N. recurrens innervirt,

gleichzeitig gelähmt werden. Man beobachtet vielmehr, wie dies ja jedem Laryngologen bekannt ist, gar nicht selten Fälle, wo bloss die Adductoren und wieder andere, wo nur die Abductoren paralytisch sind; — wo demnach entweder nur das Schliessen oder nur das Öffnen der Stimmritze ganz oder bloss zum Theile unterbleibt, während die intacte antagonistische Muskelgruppe zuweilen umso energischer in Action tritt. Fälle also, in denen wir nur von einer partiellen Lähmung der einen Kehlkopfhälfte sprechen können.

Während die eine Muskelgruppe ihre Function eingestellt hat, setzt die andere ihre motorische Thätigkeit fort.

Die klinisch-physiologische Deutung dieser Erscheinungen gehört noch zu den ungelösten Problemen der Larynxinnervation.

Man hatte sich vielfach bemüht, diesen Zustand einer Lähmung einzelner Muskelgruppen experimentel nachzuahmen, ohne jedoch bisher zu einem befriedigenden Resultate zu gelangen.

Die Lösung dieser Frage durch eine Wiederaufnahme von Reizungs- und Durchschneidungsversuchen an den bisher bekannten Kehlkopfnerven, oder durch neu aufzunehmende anatomische Präparation, erschien uns ganz aussichtslos. Nach der Arbeit von Prof. S. Exner[1] hatte ich wenig Hoffnung, dass auf diesem Wege noch wesentlich Neues zu finden sei.

Ich stellte mir nun die Frage, ob es denn nicht möglich wäre, durch mechanische Eingriffe in das Centralnervensystem oder durch elektrische Reizung einzelner Abschnitte desselben, gewisse Functionen der Kehlkopfmuskeln aufzuheben respective hervorzurufen und auf diese Weise für die motorische Anregung der einzelnen Muskelgruppen des Larynx den entsprechenden centralen Ursprung kennen zu lernen und genau zu localisiren.

Zur Prüfung dieser Frage habe ich eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, die zu einem Ergebnisse geführt hat, das, wie ich glaube, für die Lehre von der Innervation des Kehlkopfes nicht werthlos sein dürfte.

---

[1] Die Innervation des Kehlkopfes. Wiener akad. Sitzber. Bd. LXXXIX, Abth. III.

Wir haben uns im Laufe der Versuche veranlasst gesehen, uns nicht allein mit der „Innervation des Kehlkopfes“, sondern auch mit der Frage vom „Athmungscentrum“ zu befassen, was von vorneherein gar nicht in unserem P.ane gelegen war.

Dem entsprechend zerfällt auch unser Bericht in zwei Abtheilungen, deren erste im Nachstehenden enthalten ist.

Wir haben als Versuchsthiere ausschliesslich Kaninchen und zum grossen Theile halbausgewachsene Exemplare gewählt. Gar zu junge Thiere sind zu derlei Versuchen schon wegen der Kleinheit der Organe nicht besonders zu empfehlen, denn es bedarf, von mancher technischen Schwierigkeit ganz abgesehen, der doppelten Aufmerksamkeit, um die subtilen Vorgänge in einem so winzigen Larynx richtig zu erfassen und zu deuten. Grössere, ältere Thiere hingegen bieten zwar in dem umfangreicheren Kehlkopf für die Untersuchung ein geeigneteres und bequemeres Beobachtungsobject, ertragen jedoch die weiter unten zu schildernden operativen Eingriffe, wie die Erfahrung lehrte, sehr schlecht. Es bleibt demnach immer rathsamer und sicherer zu den von uns vorgenommenen Experimenten, wenn möglich halbausgewachsene Kaninchen zu wählen, wie das schon Andere vorher, bei ähnlichen Versuchen, constatirt haben.

Unsere Aufmerksamkeit war zunächst auf das Verhalten der Athembewegungen der Stimmbänder vor und nach dem jeweiligen experimentellen Eingriffe gerichtet.

Bekanntlich gehen die Stimmbänder beim Kaninchen, ebenso wie beim Menschen und allen Säugethieren, während der Inspiration, entsprechend der Tiefe der Einathmung mehr oder weniger auseinander, um sich während der Exspiration wieder zu nähern.

Es sollte nun geprüft werden: ob und welchen Einfluss die geplanten Versuchs-Eingriffe auf dieses Öffnen und Schliessen der Glottis, auf dieses Spiel der Abduction und Adduction während der Athmung ausüben.

Wir hatten aber unsere Aufmerksamkeit nicht allein auf die geschilderten Bewegungen der Stimmbänder während der spontanen Respiration gerichtet, sondern auch das eigenthümliche Verhalten derselben während der künstlichen Athmung in den Kreis unserer Beobachtung gezogen.

Ganz unabhängig davon, ob das Versuchsthier narcotisirt war oder nicht, konnten wir constatiren, dass in dem Momente, wo wir die künstliche Respiration durch Einblasen von Luft mittelst eines Blasebalges aufgenommen hatten, die Reihenfolge der Stimmbandbewegungen umgekehrt wurde. Während bei der spontanen Athmung mit jeder Inspiration die Glottis sich erweitert, um mit der Exspiration sich wieder zu verengern, sieht man bei der künstlichen Athmung, dass sich die Stimmbänder während der Einblasung nähern und erst in der Phase der Exspiration auseinandergehen.

Diese Thatsache ist von der Schnelligkeit und Intensität der einzelnen Einblasungen ganz unabhängig; hingegen hängt der Grad und die Schnelligkeit des Stimmritzenverschlusses ganz und gar von der Intensität und dem Tempo der künstlichen Einblasungen ab, so dass wir es in unserer Gewalt haben, die Stimmritze des Thieres mit wechselnder Schnelligkeit und Intensität zu schliessen und zu öffnen.

Über diese eigenthümlichen perversen Stimmbandbewegungen während der künstlichen Respiration finde ich in der Literatur nichts erwähnt. Es scheint, dass diese Erscheinung bisher der Beobachtung entgangen ist. Wohl war es aber schon Traube bekannt, dass unter gewissen Bedingungen „jede Einblasung mit Exspiration, jedes Zusammenfallen der Lunge mit einer Inspiration der Lunge beantwortet wird“.

Dieselbe umgekehrte Reihenfolge der Athembewegungen während der künstlichen Respiration wurde von Hering und Breuer[1] an den Nasenlöchern und am Zwerchfell des Kaninchens beobachtet. Sie heben ausdrücklich hervor, dass erstere sich „während der Einblasung mehr oder weniger energisch verengern, um sich in den Pausen der Einblasung inspiratorisch zu erweitern“, und dass „letzteres, — das Zwerchfell — bei der Einblasung nach aufwärts, in den Pausen der Respiration jedoch nach abwärts steigt“. Über das geschilderte Verhalten der Stimmbandbewegungen aber, konnte ich, wie schon erwähnt, nirgends eine Andeutung finden.

---

[1] Die Selbststeuerung der Athmung durch den Nervus vagus von Dr. J. Breuer, Sitzungsbericht der k. Akademie der Wissensch. November-Heft, Jahrg. 1868.

Eine den Laryngologen wohlbekannte Thatsache ist es aber, dass das Phänomen der perversen Stimmbandbewegungen auch beim Menschen, und zwar nicht erst bei der künstlichen, sondern schon bei der selbstständigen Athmung ab und zu beobachtet wird. Es gibt gewisse klinisch noch unaufgeklärte krankhafte Zustände, wo die Glottis sich in grösseren oder kleineren Pausen eine Zeit lang mit jeder Inspiration schliesst, um sich erst während der Exspiration zu öffnen und dadurch anfallsweise oft genug zu einer bedenklichen Athemnoth Anlass gibt. Es kommen aber auch Fälle vor, wo allem Anscheine nach normale Innervationsverhältnisse des Larynx obwalten und wo wir bei der Spiegeluntersuchung die eigenthümliche Beobachtung machen, dass die Stimmbänder, sobald wir tief inspiriren lassen, um etwa in die Trachea hinabsehen zu können, anstatt wie gewöhnlich auseinanderzugehen, sich im Gegentheile einander nähern.

In welcher Weise dieses ganz umgekehrte Verhalten der Stimmbandbewegungen in den genannten Fällen zu erklären sei, vermag wohl derzeit kaum Jemand mit Bestimmtheit zu beantworten.

Mein hochverehrter Lehrer Professor v. Schrötter, dessen diesbezügliche Ansicht ich mir eingeholt habe, vermuthet, dass gewisse perverse Athembewegungen der Stimmbänder, die auch er bei seinen laryngoskopischen Untersuchungen wiederholt beobachtet hatte, wohl zumeist mit einer psychischen Aufregung in Zusammenhang gebracht werden müssen, in welcher sich die betreffenden Patienten in Folge der Untersuchung befinden.

Der Umstand, dass die Glottis des Kaninchens bei der künstlichen Respiration sich ausnahmslos in der von uns geschilderten Weise verhält, war für uns besstimmend, auch das Verhalten dieser Erscheinung, und nicht allein der Athembewegungen der Stimmbänder während der spontanen Respiration, vor und nach unseren geplanten experimentellen Eingriffen zu prüfen.

So wünschenswerth es auch erschien, nicht allein die Athmungs-, sondern auch die Phonationsbewegungen der Stimmbänder in den Kreis unserer Beobachtungen zu ziehen und ihr Verhalten zu studiren, so mussten wir doch diesen Gedanken schon deshalb aufgeben, weil man diese Bewegungen nicht hin-

Fig. 9. Eine Knochenzellhöhle *KZ* mit ihren Ausläufern und der angrenzenden Grundsubtanz aus dem Gaumenbein vom Torfschwein. *K.* starklichtbrechende Kittsubstanzmaschen mit Quer- (*A*) und Schrägschnitten (*A'*) von Knochencanälchen. *F.* Fibrillenbündel, sich durchflechtend. Apochromat. Immersion 2*mm* Brennweite. Vergr. 880.

„ 10. *A.* Bohrgänge im Jochbein (Reh?) aus dem Laibacher Moor. *B.* Eine kleine Partie des Gefässcanalsystems aus demselben Knochen. Vergr. 110.

„ 11. Querschliffpartie aus der Alveole des Unterkiefereckzahns vom Höhlenbären. Der Knochen halbschematisch, die Vertheilung der Sharpey'schen Fasern und Bündel, 5 mit der Camera angelegt. Vergr. 50.

zu verlängern, die Tracheotomie und legten eine kleine Glascanule ein. In den Fällen, wo die Narcose in Anwendung kommen sollte, wurde in die Vena jugularis externa entweder Chloralhydrat, Morphin, Urethan in entsprechender Dosis injicirt oder subcutan Schwefeläther eingespritzt. Hierauf trennten wir die über dem Kehlkopfe liegende Muskelschichte bis zum Zungenbeine der ganzen Länge nach, bis das Ligamentum thyreo-hyoideum zu Tage lag. Dieses Band wurde dann knapp unterhalb des Zungenbeines [1] mittelst einer feinen geraden Scheere durchstochen und der Schildknorpel von seinen Verbindungen nach oben ohne Verletzung seiner Nerven und Blutgefässe losgelöst. Nun konnte man die Epiglottis oder den noch am Schildknorpel aufsitzenden Rest des M. thyreo-hoyideus mit einer Pincette fassen und den Kehlkopf soweit vorziehen, dass man die Stimmbänder und ihre Athembewegungen bequem und deutlich zu sehen vermochte.

Wir haben diese Methode, uns den Einblick in das Larynxinnere zu verschaffen, allen anderen vorgezogen.

Die Spiegeluntersuchung, die wir zweckmässig nur von unten, von der Trachea aus, hätten vornehmen können, da die Mundhöhle zum Zwecke der Fixation des Thieres geschlossen erhalten werden musste, war zur Beobachtung so zarter Bewegungserscheinungen in einem so winzigen Spiegelbilde nicht besonders geeignet.

Die Spaltung des Kehlkopfes in der Mittellinie und das Auseinanderklappen der beiden Schildknorpelplatten hingegen verschiebt die natürlichen anatomischen Verhältnisse und die physiologischen Bedingungen der Stimmbandfunctionen in so eingreifender Weise, dass man bei dieser Versuchsanordnung sich nur schwer zurechtfinden kann.

Nach Blosslegung des Larynx in der oben geschilderten Weise wurde nun das Thier behufs Vornahme der geplanten Eingriffe in das Centralnervensystem von der Rücken- in die Bauchlage gebracht.

Mittelst eines Längenschnittes wurde die Haut von der Protuberantia occipitalis externa bis zum letzten Halswirbel

[1] Je näher man am Zungenbeine durchsticht, desto geringer ist die darauffolgende Blutung.

gespalten, die oberflächliche Schichte der Nackenmusculatur rechts und links stumpf abgelöst, doppelt unterbunden und in der Mitte durchschnitten. Auf diese Weise wurde die Halswirbelsäule bis auf ihre Dornfortsätze, ohne dass das Versuchsthier mehr als einige Tropfen Blutes verloren hätte, blossgelegt, und wir konnten nun dieselbe an einer beliebigen Stelle öffnen.

Unser Versuchsplan, zu prüfen, ob und welchen Effect gewisse mechanische Eingriffe in das Centralnervensystem, auf die Athembewegungen der Stimmbänder ausüben, machte es uns von vorneherein klar, dass wir zunächst das Gebiet des Vaguskernes nach der angedeuteten Richtung zu untersuchen hatten.

Diesem Gedankengange entsprechend, wurde der Wirbelcanal zwischen dem Hinterhaupte und dem Atlas eröffnet.

Bei etwas stärker flectirtem Kopfe des Versuchsthieres lässt sich diese Stelle genau palpiren und man hat bloss eine dünne Muskelschichte abzutragen, um die darunter liegende Membrana obturatoria posterior blosszulegen. In der Regel ist man dann schon in der Lage, durch das zarte Band hindurch die Conturen des Calamus scriptorius des verlängerten Markes wahrzunehmen.

Wir trennten nun dieses Band hart am Rande des Hinterhauptbeines und excidirten dasselbe, indem wir rechts und links eine Leiste stehen liessen, in welcher bekanntermassen grosse Gefässe — die Arteriae vertebrales — verlaufen.

Auf diese Weise ist es uns gelungen, in der Mehrzahl der Fälle jener profusen Blutung auszuweichen, die nach diesem Eingriffe nur allzu oft aufzutreten und jedwedes weitere Experimentiren durch das in der Regel rasche Absterben des Thieres unmöglich zu machen pflegt.

Vielfach war es nöthig, theils das Hinterhauptbein, vom Foramen occipitale magnum ausgehend, abzutragen, theils den Wirbelcanal in grösserer Ausdehnung zu eröffnen, um auf diese Weise das Centralnervensystem jenen Eingriffen zugänglich zu machen, die sich weiter als nothwendig ergaben.

I. Verhalten der Stimmbandbewegungen nach Querschnitten durch die Medulla oblongata.

Nachdem der Larynx und das verlängerte Mark in der beschriebenen Weise präparirt waren, überzeugten wir uns vor-

erst bei jedem Versuche, noch ehe wir irgend einen Eingriff in das Centralnervensystem vorgenommen hatten, ob denn die Bewegungen der Stimmbänder bei der spontanen, wie künstlichen Athmung auch thatsächlich in normaler Weise vor sich gingen.

Die Nothwendigkeit einer solchen Controle ergab sich nicht allein bei den narcotisirten Thieren, bei denen die eine oder die andere Bewegungsart mindestens für eine Zeit lang schon in Folge der tieferen Narcose auch ohne jedweden operativen Eingriff in das verlängerte Mark ausbleiben kann — sondern auch bei manchen nicht narcotisirten Thieren, wo wir, ohne irgend eine nachweisbare Veranlassung ein solches vollständiges oder partielles Ausbleiben der Athembewegungen hie und da auch beobachten konnten.

Diesem Umstande musste also eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, wenn wir den Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung richtig beurtheilen sollten.

So wünschenswerth es demnach auch erschien, und zwar nicht allein aus humanitären Rücksichten, sondern auch im Interesse eines bequemeren Experimentirens an einem sich ruhig verhaltenden Thiere, bei unseren Versuchen, die Narcose in Anwendung zu ziehen, so mussten wir in den späteren Versuchen wegen der erwähnten, für unsere Experimente so störenden Eigenthümlichkeit, die derselben anhaftet, darauf verzichten, — obgleich wir uns andererseits durch zahlreiche Versuche, bei denen Schwefeläther-Urethan-Chloralhydrat- oder Morphiumnarcosen vorgenommen wurde, die volle Gewissheit verschafft haben, dass unsere Versuchsergebnisse durch die Narcose in keinem wesentlichen Punkte alterirt würden.

I. Versuchsreihe. Nachdem alle Vorbereitungen in der bisher geschilderten Weise erledigt waren, wurde nun mittelst eines entsprechend langen und schmalen Messers der blossgelegte Abschnitt des verlängerten Markes zwischen Hinterhaupt und Atlas, etwa in der Mitte des Calamus scriptorius quer durchschnitten und das Thier rasch wieder in die Rückenlage gebracht, um nun die etwaigen, durch den experimentellen Eingriff hervorgerufenen Veränderungen im Larynx genau verfolgen zu können.

Der Effect dieses Eingriffes war ein sofortiger Stillstand jedweder Athembewegung. Die Stimmbänder verharrten in der

Cadaverstellung und auch die energischeste künstliche Respiration vermochte nicht die leiseste Stimmbandbewegung zu veranlassen.

Wir haben nun diesen Versuch, dessen Resultat ja vorauszusehen war, in der Weise wiederholt, dass wir den Querschnitt in der Medulla oblongata um einige Millimeter höher als den ersten und somit etwas entfernter von der Spitze des *Calamus scriptorius* anlegten. Der Effect blieb ganz derselbe.

In den folgenden Versuchen, wo der Schnitt abermals um je 1—2 Millimeter höher verlegt war, wurde am Versuchsergebnisse nichts geändert. Die Athembewegungen sistirten in gleicher Weise, wie nach dem geschilderten ersten Schnitte.

Nun wurde ein Theil des Hinterhauptbeines vom Foramen occipitale magnum ausgehend, abgetragen, der Wurmfortsatz des Kleinhirns zum Theil entfernt und der Boden des vierten Hirnventrikels nach oben in grösserer Ausdehnung blossgelegt.

Wir führten die Querschnitte durch die Medulla oblongata in den folgenden Versuchen immer höher und höher, somit von der Spitze des Calamus scriptorius immer entfernter, bis wir beiläufig zur breitesten Stelle des Ventrikels gelangten, ohne durch die einzelnen Eingriffe etwas Anderes zu erzielen, als sofortige Sistirung aller Athembewegungen und rasches Absterben des Versuchsthieres.

II. Versuchsreihe. Der Querschnitt wurde jetzt um weitere 1—2 Millimeter höher, also um diese Distanz dem hinteren Rand des Vierhügels näher gerückt, worauf sich das Versuchsresultat in wesentlicher Weise ändert.

Das Thier setzt seine rhythmische Thoraxathmung fort, die Stimmbänder gehen bei der spontanen Inspiration weit auseinander, nähern sich bei der Exspiration und führen diese Bewegungen bei der künstlichen Athmung in der bereits geschilderten perversen Art prompt aus. Alle Respirationsbewegungen bleiben intact, nur die Nasenathmung ist vollständig ausgeblieben.

Es geht hieraus hervor, dass Schnitte, welche die Medulla oblongata quer durchtrennen und oben den vierten Ventrikel in der Mitte seiner Länge, unten beiläufig den hinteren Rand des Pons treffen, die Nasenathmung sistiren, die Kehlkopf- und

Thoraxathmung intact lassen. Schon vor mehreren Jahren hat Fredericq [1] hervorgehoben, dass bei Schnitten, die ähnlich gelegen waren, wie die unseren, die Nasenathmung sistirt, während die Thoraxathmung fortbesteht. Den Kehlkopf scheint er nicht beobachtet zu haben.

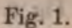
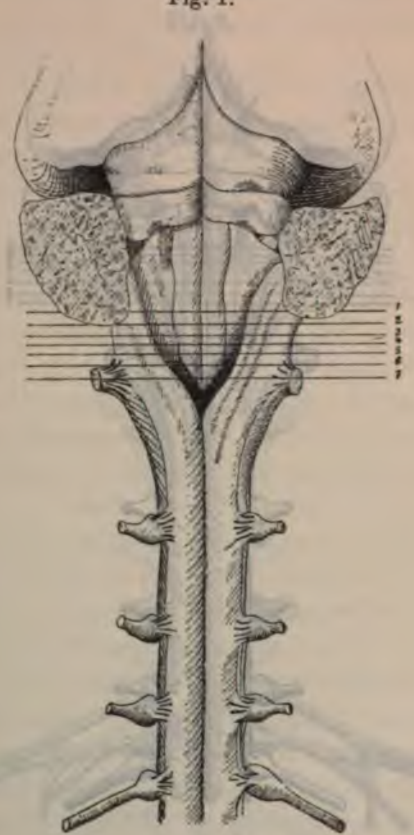


Fig. 1.



III. Versuchsreihe. Wird jedoch der Schnitt noch um weitere 1—2 Millimeter höher verlegt, so bleibt nicht allein die Thorax- und Kehlkopf-, sondern auch die Nasenathmung vollständig erhalten.

In den Figuren 1 bis 4 haben wir die bisher geschilderten Eingriffe übersichtlich verzeichnet.

---

[1] Arch. f. Anat. u. Phys. 1883. Supplem. S. 51.

Jeder einzelne, hier durch eine Linie angedeutete Querschnitt, entspricht je einem Versuche.

Wir haben jeden Schnitt in derselben Höhe an mehreren Thieren wiederholt, um uns von der Constanz der Folgezustände zu überzeugen.

Fig. 2.

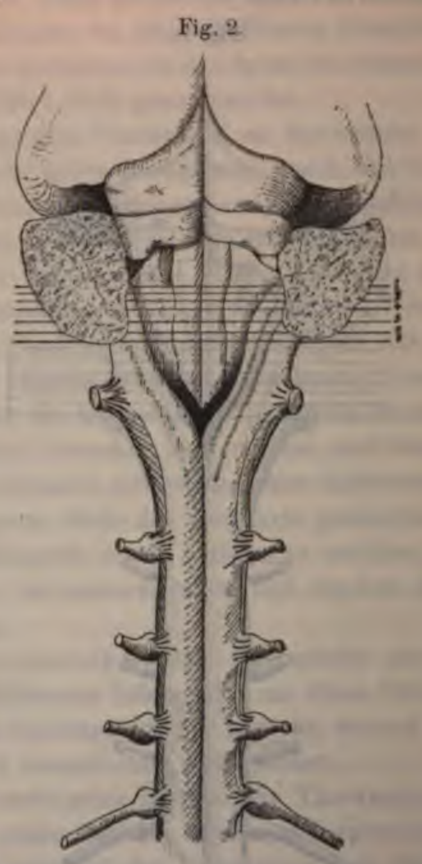


Fig. 1 zeigt die bisher besprochenen Querschnitte, nach deren Anlegung wir totale Sistirung aller Athembewegungen bekommen haben. [1]

[1] Diese, sowie alle folgenden Figuren sind nach der Natur gezeichnet und zweifach vergrössert. Jeder der eingezeichneten Querschnitte bezieht sich auf je einen Versuch. Bei einer jeden Versuchsreihe wurden ausser den in den einzelnen Figuren notirten Experimenten noch eine Anzahl gleichartiger Versuche theils aus Zufall, theils zum Zwecke der Controle wieder-

In Fig. 2 sind die Schnitte verzeichnet, nach welchen Thorax- und Kehlkopfathmung fortbesteht, die Nasenathmung jedoch sistirte. [1]

Aus Fig. 3 sind die Stellen ersichtlich, wo die in Fig. 2 verzeichneten Schnitte die vordere Fläche der Medulla oblongata trafen.

Fig. 3.

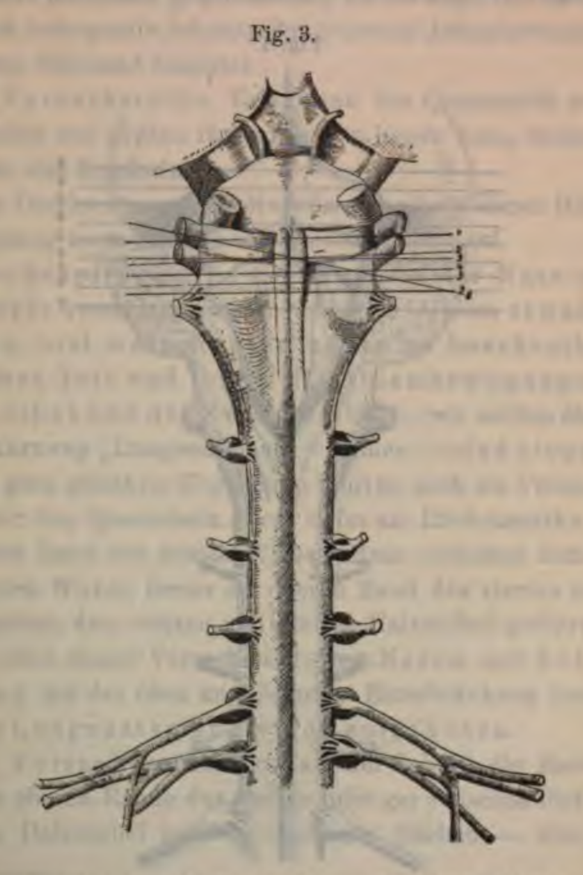


Fig. 4 zeigt jene Querschnitte, nach denen Thorax-, Kehlkopf- und Nasenathmung intact blieb.

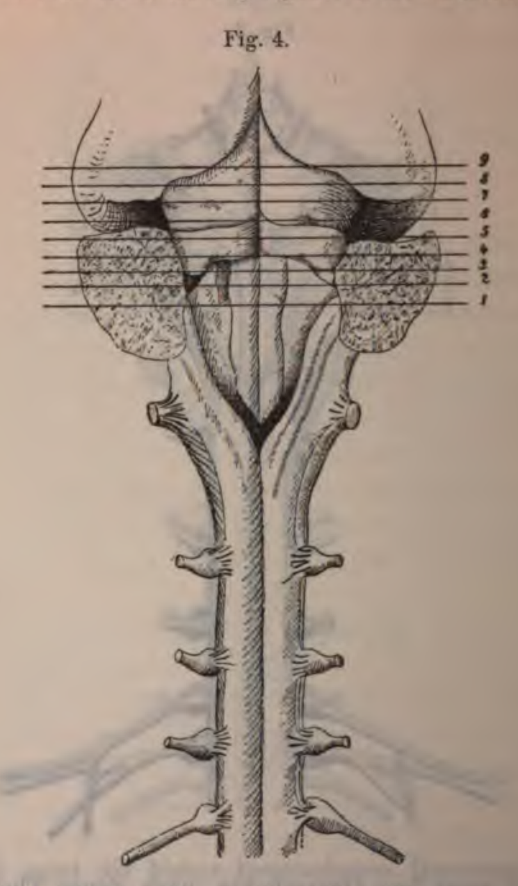
---

holt. — Wir begnügen uns, auf diese hier kurz hinzuweisen, da wir durch eine ausführliche Wiedergabe derselben im Texte oder in der Abbildung den Leser nicht zwecklos ermüden wollen.

[1] Wir müssen bei dieser Figur hervorheben, dass die richtige Lage dieser Schnittführung bei verschiedenen Thieren grossen Variationen

IV. Versuchsreihe. Wir wollten nun prüfen, wie sich denn, bei gleicher Versuchsanordnung, jener Abschnitt der Medulla oblongata, der unterhalb der in der ersten Versuchsreihe getroffenen Antheile des verlängerten Markes gelegen ist, eventuell der unmittelbar darauf folgende Antheil des Rückenmarkes mit Bezug auf die Athembewegungen der Stimmbänder verhält.

Fig. 4.



Die Schnittreihe, die wir nun durch das verlängerte Mark zu führen hatten, bewegte sich ebenfalls in Abständen von circa

---

unterworfen ist. Ein Schnitt, der in dem einen Falle die Nasenathmung zum Stillstande bringt und demnach den Facialiskern zweifellos präcise abtrennt, hebt bei einem anderen Thiere entweder jedwede Athembewegung auf, indem er schon in das Gebiet des Vaguskernes fällt, oder belässt die Re-

1 bis 2 Millimeter gegen die Spitze des Calamus scriptorius, resp. gegen die Medulla spinalis nach abwärts.

Hiebei ergab sich, dass die einzelnen Querschnitte, die bis zur Gegend der Spitze des Calamus scriptorius, ja noch einige Millimeter unterhalb dieser Stelle ausgeführt wurden in gleicher Weise, wie die früher geschilderten, im verlängerten Marke nach oben sich bewegende Schnittreihe, jedwede Athembewegung zum sofortigen Stillstand brachten.

V. Versuchsreihe. Erst wenn der Querschnitt zwischen den zweiten und dritten Halswirbel zu liegen kam, änderte sich auch hier das Ergebniss.

Die Durchtrennung der Medulla spinalis in dieser Höhe hebt die Athmung nicht mehr in ihrer Gesammtheit auf.

Die Respirationsbewegungen in der Nase und im Kehlkopfe bestehen, wenn auch in einem etwas modificirten, erst weiter unten näher zu beschreibenden Rhythmus fort und bloss die Athembewegungen des Brustkorbes und des Zwerchfelles — wir wollen diese von nun ab kurzweg „Lungenathmung" nennen — sind eingestellt.

Zu ganz gleichem Ergebnisse führten auch die Versuche, bei denen wir den Querschnitt etwas tiefer am Rückenmarke — erst am oberen Rand des dritten Wirbels, dann zwischen dem dritten und vierten Wirbel, ferner am oberen Rand des vierten und endlich zwischen dem vierten und fünften Halswirbel geführt haben.

In allen diesen Versuchen bleiben Nasen- und Kehlkopfathmung mit der oben angedeuteten Einschränkung intact und nur die Lungenathmung wurde aufgehoben.

VI. Versuchsreihe. Erst als der Schnitt die *Medulla spinalis* am oberen Rande des fünften oder gar zwischen fünften und sechsten Halswirbel quer durchtrennte, blieben — wie zu er-

---

spirationsbewegungen nicht allein im Thorax und Kehlkopf, sondern auch in der Nase.

Wir sehen demnach Schnitte verzeichnet, die entweder beträchtlich oberhalb der Mitte der Rautengrube oder noch unterhalb derselben gelegt sind.

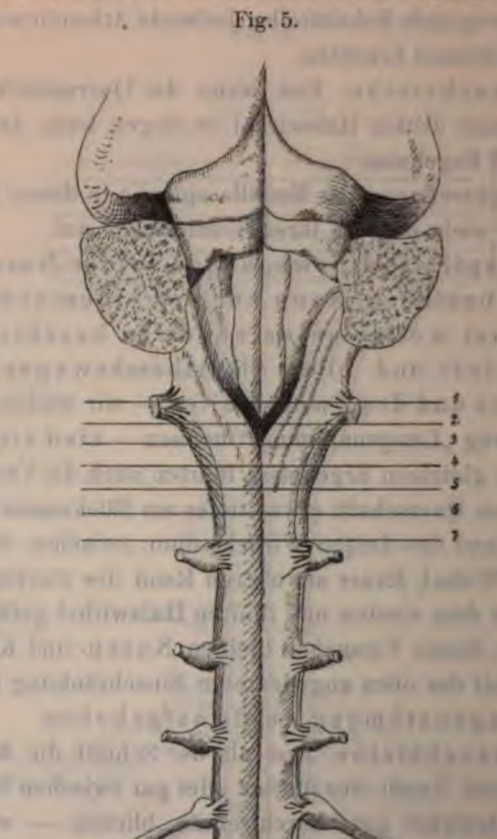
Es mag allerdings sein, dass dieser verschiedenartige Effect, zum Theil wenigstens, auf die Neigung der Schnittebene zu beziehen ist, doch sind individuelle Schwankungen hier nicht auszuschliessen.

warten war — sämmtliche Athembewegungen, also nicht bloss in der Nase und Kehlkopf, sondern auch im Thorax erhalten.

Ganz dasselbe war auch der Fall, wenn der Schnitt noch um einen Zwischenwirbelraum tiefer angelegt wurde.

Fig. 5 verzeichnet jene Querschnitte durch das verlängerte Mark, nach welchem sämmtliche Athembewegungen ausblieben

Fig. 5.



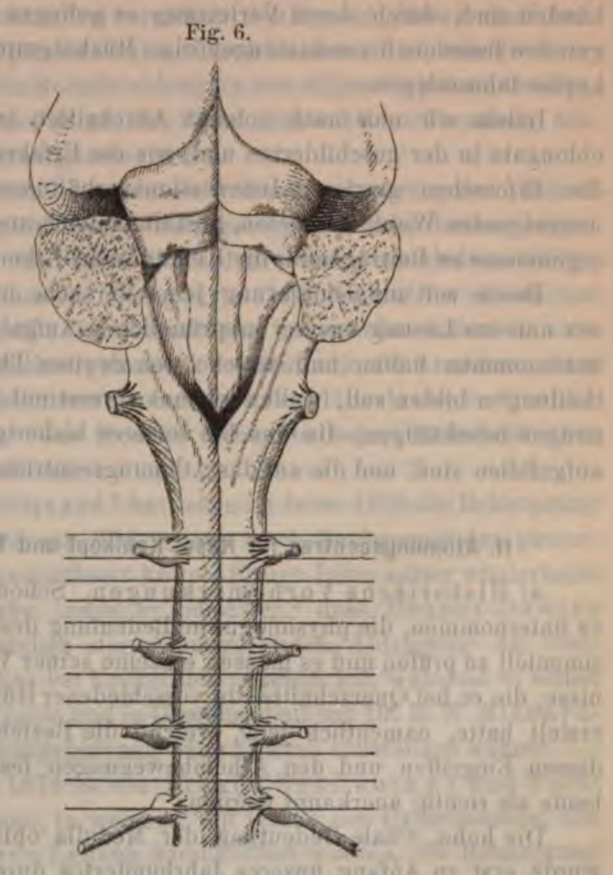
und bildet somit gewissermassen eine Fortsetzung, respective die untere Hälfte zu der Fig. 1.

Fig. 6 zeigt jene Schnitte, bei denen Nasen- und Kehlkopfathmung, wenn auch mit verändertem, erst später zu erklärendem Rhythmus erhalten bleibt, die Thoraxathmung jedoch stille steht.

Wenn wir nun unsere bisherigen Versuche mit Rücksicht auf das Verhalten der Stimmbänder überblicken, so müssen wir

vor Allem das negative Ergebniss constatiren, dass wir durch die lange Serie von Querschnitten, die wir von der Gegend der Vierhügel nach abwärts bis zum sechsten Halswirbel in kleinen Abständen an einer grossen Anzahl von Versuchsthieren durchgeführt hatten, nicht in der Lage waren, für die verschiedenen Functionen der Stimmbänder die centrale Innervation zu diffe-

Fig. 6.



renziren und die geplante Localisation durchzuführen. Die geschilderten Eingriffe hatten die Stimmbandbewegungen entweder vollständig lahmgelegt oder aber anscheinend sämmtlichen Kehlkopfmuskeln ihre Leistungsfähigkeit belassen.

So wenig aber auch unsere bisherigen Experimente zur Klärung jenes Problems beigetragen haben, welches den eigentlichen Ausgangs- und Zielpunkt unserer experimentellen Studie

bildete, so lehrten sie uns doch anderseits eine Reihe bemerkenswerther Erscheinungen kennen, die nach unserem Dafürhalten der Beachtung wohl werth und für die Kenntniss des Athmungscentrums nicht belanglos sind.

Wir sind von der Voraussetzung ausgegangen, dass im anatomischen Vaguskern möglicherweise einzelne Stellen vorhanden sind, durch deren Verletzung es gelingen könnte, stets gewisse functionell zusammengehörige Muskelgruppen des Kehlkopfes lahmzulegen.

Indem wir nun nach solchen Abschnitten in der Medulla oblongata in der geschilderten und, wie die Erfahrung lehrte, für das Erforschen gewisser Innervationsverhältnisse des Larynx ungeeigneten Weise fahndeten, gestalteten sich unsere Versuchsergebnissse zu Beiträgen für die Kenntniss des Athmungscentrums.

Bevor wir zur Schilderung jener Versuche übergehen, die wir nun zur Lösung unserer ursprünglichen Aufgabe anderweitig unternommen haben und welche den zweiten Theil dieser Mittheilungen bilden soll, wollen wir uns vorerst mit jenen Erscheinungen beschäftigen, die uns bei unseren bisherigen Versuchen aufgefallen sind, und die auf das Athmungscentrum Bezug haben.

II. Athmungscentren für Nase, Kehlkopf und Thorax.

a) Historische Vorbemerkungen. Schon Galen [1] hat es unternommen, die physiologische Bedeutung des Markes experimentell zu prüfen und es müssen einzelne seiner Versuchsergebnisse, die er bei Querschnitten in verschiedener Höhe des Markes erzielt hatte, namentlich jene, welche die Beziehung zwischen diesen Eingriffen und den Athembewegungen feststellen, noch heute als richtig anerkannt werden.

Die hohe, vitale Bedeutung der Medulla oblongata jedoch wurde erst zu Anfang unseres Jahrhundertes durch die epochemachenden Versuche von Le Gallois [2] klargestellt.

Er war es, der zuerst den Nachweis geliefert hat, dass die Durchschneidung einer bestimmten, von ihm anatomisch genau

---

[1] Galen vid. Le Gallois, Expériences sur le principe de la vie, p. 166 ff.

[2] Experiences relatives au principe des mouvements inspiratoires, 1811 und Oeuvres de Le Gallois, Paris 1824.

bezeichneten Stelle in der Medulla oblongata sofortigen Athmungsstillstand und den Tod zur Folge hat.

Flourens,[1] der diese Versuche mit grosser Sorgfalt und Präcision wiederholte, hatte dem Ergebnisse, wie er selbst zugesteht, nichts Wesentliches hinzuzufügen. Er legte der von Le Gallois im verlängerten Marke gefundenen Stelle, deren Verletzung das Leben sofort vernichtet, den Namen „*Noeud vital*" bei.

In dem Flourens'schen „Lebensknoten", wie die fragliche Stelle in der Medulla oblongata nun allgemein genannt wurde, erblickte man von da ab, im Sinne dieser beiden Forscher, den Sitz des Athmungscentrums.

Während nun einerseits bei voller Anerkennung des „Noeud vitale" als eigentliches Athmungscentrum, bloss dessen anatomische Grenze im Verlaufe der Jahre von verschiedener Seite, wie von Volkmann, Longet, Schiff und selbst schon von Flourens, manche Correctur erlitten hat, wurden anderseits eine Reihe von Versuchsergebnissen bekannt, die die Annahme, dass das Athmungscentrum seinen ausschliesslichen Sitz im „Lebensknoten" der Medulla oblongata habe, in bedenklicher Weise erschütterten.

Brown-Séquard[2] hat schon im Jahre 1855 die Behauptung aufgestellt, dass ein Thier noch nach Entfernung der ganzen Medulla oblongata athmen könne. Einige Jahre später wiederholte er diese Angabe, indem er berichtet,[3] dass Bennet-Dowler dieses Fortbestehen der Athmung nach Abtragung des verlängerten Markes bei Krokodilen gesehen hat, während er selbst dasselbe bei Vögeln und in Gemeinschaft mit Dr. B. W. Richardson auch bei neugeborenen Säugethieren constatiren konnte.

Im Jahre 1874 ist von Prokop Rokitansky[4] eine Publication erschienen, in welcher, auf Grund von Experimenten, die unter Stricker's Leitung durchgeführt wurden, die Behauptung aufgestellt wird, dass man bei jungen Kaninchen, wenn sie früher

---

[1] Flourens, Recherches experimentales sur les propriétés et les fonctions du système nerveux dans les animaux vertebrès. Paris 1842.

[2] Brown-Séquard, Experimental Researches on the princ. Cord. 1855.

[3] Journal de physiologie, 1869, p. 153.

[4] Rokitansky, Untersuchungen über die Athemnervencentra. Österreichische Medicinische Jahrbücher 1874.

durch kleine Strychnindosen in erhöhte Reflexerregbarkeit versetzt worden waren, nach Durchschneidung des verlängerten Markes, während der Convulsionen, noch einige Athembewegungen beobachten kann.

Eine solche Persistenz der Athmung nach Abtragung der Medulla oblongata sah Schroff[1] auch bei Thieren, die während des Versuches warm gehalten wurden.

Langendorff und Nitschmann[2] konnten bei ganz jungen, insbesondere bei neugeborenen Thieren nach Durchschneidung des Rückenmarkes und Einleitung der künstlichen Athmung, ganz bestimmt beobachten, dass man nach Unterbrechung der Einblasungen durch leichtes Streichen der Analgegend, Anblasen der Haut, Kneifen der Haut an Pfoten oder Schwanz, Reizung des N. ischiadicus mit Inductionsströmen u. s. w. reflectorisch ganz normale Athembewegungen auslösen kann.

Sie beobachteten aber auch, besonders an jungen Kätzchen, ganz selbstständige Athmungen, ohne äusseren Reflexreiz, wenn ganz geringe Strychningaben — 0·0005—0·001 Gramm — in die Bauchhöhle injicirt wurden.

Diese Publicationen hatten zunächst die Folge, dass die Frage vom Athmungscentrum von Neuem aufgerollt wurde.

Die seither erschienenen zahlreichen und sorgfältigen Arbeiten, die sich mit der Aufgabe beschäftigten, die eigentliche physiologische Bedeutung der Medulla oblongata für die Athmung richtigzustellen, sind jedoch bis zur Stunde noch immer nicht zu einem endgiltigen Abschlusse gelangt.

Es besteht nach wie vor die Controverse, ob wir für den Athmungsprocess ein einheitliches Innervationscentrum im verlängerten Marke, im Sinne der alten Lehre von Le Gallois und Flourens anzunehmen haben oder nicht.

Bei der Beantwortung dieser Frage finden wir die Forscher noch immer in zwei Parteien getheilt, und es wäre schwer zu bestimmen, welche von beiden derzeit die Majorität hat. Während auf der einen Seite für die alten Rechte des „Lebensknotens“, als

---

[1] Schroff, Österr. Medic. Jahrbücher 1875. S. 319.

[2] Langendorff und Nitschmann. Archiv f. Physiologie, 1880, S. 518.

einheitliches Centralorgan für die Athmungsinnervation, energisch das Wort gesprochen wird, sehen wir auf der anderen Seite wie mit ebensoviel Geschick als Consequenz, dieses ausschliessliche Recht der Medulla oblongata streitig gemacht wird.

Wenn wir die lehrreichen Experimente, die zur Klärung dieser Streitfrage von beiden Parteien mit grosser Sorgfalt durchgeführt wurden, aufmerksam studiren, so können wir uns, nach unserem Dafürhalten, des Eindruckes kaum erwehren, dass die unmittelbaren Ergebnisse all dieser Versuche eigentlich und zum Mindesten in der Hauptsache übereinstimmen.

Zwei Fragen sind es, die hier zunächst in Betracht kommen und deren Entscheidung eine principielle Bedeutung hat.

1. Ist es richtig, dass nach Querschnitten durch die Medulla oblongata, insbesondere an der Stelle des Vaguskernes die Athmung sofort stille steht, wie dies Le Gallois und Flourens schon angegeben haben? und

2. Bestätigt es sich, dass auch oblongatalose Thiere noch spontan athmen können?

Beide Fragen werden allerseits bejaht und wir kennen keine Stimme, die auch nur eine dieser Fragen absolut verneinend beantworten würde.

Die Divergenz der Anschauungen beginnt erst bei dem Ausmasse dieser Zugeständnisse, namentlich aber bei der Art und Weise, wie diese beiden Erscheinungen gedeutet werden.

Es ist zweifellos richtig, meint die eine Partei, als deren Repräsentanten ich blos Kronecker[1] und seinen Schüler Marckwald[2] anführe, dass auch noch nach Entfernung der Medulla oblongata eine Art spontaner Athmung auftreten kann; allein dies ist nur bei Neugeborenen oder durch Strychnin in erhöhte Reflexerregbarkeit versetzten Thieren zu beobachten. Diese Erscheinung ist aber gewissen, seit uralten Zeiten bekannten Bewegungen geköpfter Thiere gleichzustellen.

---

[1] H. Kronecker, Altes und Neues über das Athmungscentrum. Deutsche Medic. Wochenschrift 1887. Nr. 36 u. 37.

[2] Marckwald, Die Athembewegungen und deren Innervation beim Kaninchen. Zeitschrift für Biologie 1886. B. XXIII. N. F. B. V und

Marckwald und Kronecker, Über die Auslösung der Athembewegungen. Archiv für Anatomie und Physiologie, 1880.

Es wird daran erinnert, dass auch die Strausse, die Kaiser Commodus in seinem Circus mit besonderem Geschicke köpfte, ihren Lauf bis ans Ziel fortsetzten; dass Le Gallois decapitirte neugeborene Kaninchen sich 15 Minuten derart bewegen sah, dass er annahm, der Rumpf habe noch Willen und Empfindung; dass nach den Angaben von Steiner[1] decapitirte Haifische ganz normal schwimmen.

Brown-Séquard[2] hat jedoch schon im Jahre 1853 hervorgehoben, dass „die krankhaften Bewegungen, die nach Entfernung der Medulla oblongata auftreten, blosse Reflexbewegungen sind".

Kronecker[3] weist auf analoge Erscheinungen auch auf dem Gebiete der Pathologie hin, wo man zuweilen, wie dies schon Romberg, Chauveau, Leyden, Carville, Paul Bert, Goltz und Freusberg hervorgehoben haben, nach Unterbrechung der cerebralen oder bulbären Innervation durch Krankheit oder Trauma in den gelähmten Theilen noch Bewegung und klonische Krämpfe, hervorgerufen durch verschiedene Reflexe, beobachten kann.

Kronecker führt ferner noch die schon Haller[4] bekannte Thatsache an, „dass Muskeln völlig todter Thiere sich oft noch spontan rhythmisch contrahiren;" dass Valentin solche „paralytische Oscillationen" am Zwerchfell eben getödteter Thiere, selbst dann noch beobachten konnte, als beide Nn. phrenici durchschnitten wurden; dass Remak,[5] als er den hinteren durchsichtigen Theil des Zwerchfelles eines 48 Stunden zuvor getödteten Kaninchens mikroskopisch untersuchte, noch bemerken konnte, dass die Muskelprimitivbündel langsam und mit einer gewissen Regelmässigkeit (etwa 6 pro 1 Minute) wiederkehrende Zusammenziehungen machten; dass Schiff[6] solche pralytisch flimmernde

---

[1] Steiner, Sitzungsbericht der Berliner Akademie der Wissenschaften. Juni 1886.

[2] Brown-Séquard, Experimental researches applied to physiology and pathology. New-York 1853.

[3] Kronecker l. c.

[4] Haller, Element. Physiol. B. IV.

[5] J. Müller's Archiv 1843 S. 182.

[6] Schiff: Muskel- und Nervenphysiologie, Lahr, 1859.

Oscillationen an der Zungenmusculatur drei Tage nach der Durchschneidung des Hypoglossus und Ähnliches an paralysirten Gliedmassen, an den quergestreiften Muskeln der Iris der Vögel u. s. w. gesehen hat.

Weiters erinnert Kronecker an die durch Anämie hervorgerufenen Muskelkrämpfe, indem er auf die berühmten Versuche von Kussmaul und Tenner[1] hinweist; an jene von S. Mayer[2] beschriebenen „postanämischen Oscillationen und Zuckungen gelähmter Muskeln, welche auch curarisirt nicht zur Ruhe kommen".

Zum Schlusse wird noch auf die Arbeit von Kühne und C. Jani[3] hingewiesen, die den Froschsartorius in einer verdünnten Lösung von Kochsalz und Natriumphosphat oder unter dem Einflusse von Aldehyd bis 45 Minuten lang, wie ein Froschherz zucken gesehen haben; und endlich an die hieher gehörige interessante Beobachtung von Biedermann[4] erinnert, „dass in einer grossen Zahl von Fällen die rhythmischen Bewegungen des in alkalische Salzlösung getauchten Sartoriuspräparates gerade dann am schönsten hervortreten, wenn der Muskel schon längere Zeit in der Flüssigkeit sich befand".

Kronecker und Marckwald vertheidigen also mit aller Entschiedenheit die alte Lehre vom einheitlichen Athmungscentrum.

Die Respiration decapitirter Thiere, also die spinale Athmung, die nach der Meinung dieser beiden Forscher überhaupt keine normale Athmung ist, sondern nur in Athemmuskelkrämpfen besteht, ist nach ihrer Auffassung jenen Reflexbewegungen gleichzustellen, welche bei oblongatalosen Thieren an den verschiedenartigsten Muskelgruppen beobachtet werden können.

Weit entfernt also der spinalen Athmung eine unabhängige, selbstständig functionirende Innervation anzuerkennen, erklärt

---

[1] Kussmaul und Tenner, Moleschott's Untersuchungen, B. II, Heft 3.

[2] S. Mayer, Prager Vierteljahrsschrift, 1881. Nr. 1.

[3] Kühne, Untersuchungen aus dem physiologischen Institute zu Heidelberg, B. III, S. 16 und B. IV, S. 268.

[4] Biedermann, Berichte der Wiener Akademie 1880, Abth. III. S. 262.

nun Kronecker: „Ich sehe keinen einzigen Grund, den Kerncomplex von Theilen des 5., 9. und 10. Paares seiner Souveränität als Athmungscentrum zu entkleiden". Alle respiratorischen Muskeln, welche mit diesem Centrum in Verbindung bleiben, functioniren. Diejenigen, welche von diesem Centrum abgetrennt werden, stellen ihre normale Function ein. Sie können durch abnorme Erregung wieder in Thätigkeit treten, sei es, dass in Rückenmarkstheilen, wo die motorischen Athemnerven wurzeln, sich Reize anhäufen, sei es, dass in den Leitungsbahnen oder endlich in der Muskelsubstanz selbst klonisch erregende Stoffe sich bilden."

Zu einer gleichlautenden Auffassung, dass das einheitliche Athmungscentrum in der Medulla oblongata gelegen sei und dass selbstständige spinale Respirationscentren nicht existiren, führten auch die Versuche von Frédericq,[1] Mislawsky[2] und Knoll.[3] Schrader,[4] der seine Experimente unter Leitung von Goltz ausgeführt hat, kommt zu ganz gleichem Resultate, welches er in folgenden Satz zusammenfasst: „Die für die automatische Athembewegung in Anspruch zu nehmende Hirnpartie wäre sonach gelegen zwischen dem Querschnitt parallel dem hinteren Rand der Kleinhirnseite und — wahrscheinlich — dem Niveau der Spitze des Calamus scriptorius"

Stricker und Rokitansky haben aus ihren oben erwähnten Versuchen die in der Lehre von der centralen Athmungsinnervation einen Wendepunkt bezeichnen, die Schlussfolgerung gezogen, dass das Athmungscentrum bis ins Rückenmark hineinreiche.

---

[1] Frédericq, Expérience sur l'innervation respiratoire. Du Bois-Reymond's Archiv 1883. Festschrift, dem Herausgeber gewidmeter Supplem. Band.

[2] Mislawsky, Zur Lehre vom Athmungscentrum. Centralblatt für die medic. Wissenschaften, 1885. Nr. 27.

[3] Knoll, Beiträge zur Lehre von der Athmungsinnervation. Sechste Mittheilung: Zur Lehre vom Einfluss des centralen Nervensystems auf die Athmung. Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften. III. Abth., B. XCII, Juli-Heft 1885.

[4] Max E. G. Schrader, Zur Physiologie des Froschhirns, Pflüger's Archiv B. 41, p. 75 — 91.

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass Rosenthal[1] und Krukenberg[2] höchstens soviel zugeben zu können glauben, dass im Rückenmark „versprengte Theile" des Athmungscentrums vorkommen.

An der Spitze jener Opposition gegen die alte Flourens-Le Gallois'schen Lehre vom einheitlichen Athmungscentrum in der Medulla oblongata steht O. Langendorff. Dieser Forscher hat eine ganze Reihe[3] hieher gehöriger, lehrreicher Versuche mit einer Sorgfalt durchgeführt, die selbst seine Gegner rückhaltlos anerkannt haben.

Langendorff stellt nicht in Abrede, „dass die Abtrennung des Kopfmarkes vom Halsmarke in der Regel die Athmung zum sofortigen und dauernden Stillstand bringt;" er bestreitet aber, dass dies immer der Fall ist. Auch glaubt er, dass dieser Athmungsstillstand nicht als Ausfallserscheinung, sondern als eine durch den Schnitt bedingte Erregung der athmungshemmenden Fasern, als Shock, aufzufassen sei.

Durch seine Versuche will er hingegen den experimentellen Nachweis geliefert haben, dass im Gegensatze zur Negation früherer Forscher „spinale Athmungscentren existiren, d. h. dass den Rückenmarksursprüngen der Athemnerven die Eigenschaft von Centralorganen für die von jenen Nerven beherrschten Bewegungen zukommt;" dass den spinalen Athemcentren, als niederen und untergebenen Centralorganen, „Centren erster Ordnung" selbst dann noch ein gewisser Grad von Selbstständigkeit zukommt, „wenn neben ihnen und ihnen übergeordnet ein monarchisches Centrum in der Oblongata bestehen sollte."

Langendorff gelangt zu dem Satze: „dass das Athmungscentrum des verlängerten Markes, dass überhaupt ein einheitliches Athmungscentrum im Sinne von Flourens gar nicht existire".

---

[1] und [2] citirt nach O. Langendorff, Studien über die Innervation der Athembewegungen. Siebente Mittheilung. Archiv für Anatomie und Physiologie. 1887.

[3] O. Langendorff, Studien über die Innervation der Athembewegungen. 1. bis 9. Mittheilung. Archiv für Anatomie und Physiologie. 1880—1887.

Trotz dieses Satzes, will er aber die wichtige Rolle nicht verkennen, die diesem Hirntheile für das Zustandekommen einer normalen und leistungsfähigen Athmung zukommt. Vielmehr verlegte er in ihn „einen regulatorischen Apparat, der die von den Spinalmarkcentren ausgesendeten Impulse in zweckmässiger Weise zeitlich vertheilt, der Tiefe und Frequenz der Athembewegungen modificirt."

Es wird Langendorff insbesondere von Kronecker vorgehalten, dass seine Annahme, der zufolge „der Athmungsstillstand nach Durchschneidungen der Medulla oblongata keine Ausfallserscheinung, sondern Shockwirkung sei", um so weniger Berechtigung habe, als diese erfahrungsgemäss schon nach wenigen Minuten zu schwinden pflegt, und da es ganz unverständlich bliebe, warum denn diese durch den angeblichen Shock bedingte Hemmungswirkung ganz ausbleibt, wenn der Schnitt bloss einige Linien oberhalb des Vaguskernes geführt ist.

Langendorff sucht die Einwürfe zu entkräften, die gegen seine Auffassung von der spinalen Athmung erhoben wurden.

Die einzelnen Athemzüge, die er nach Durchschneidung des Kopfmarkes beobachtet hatte, sind nach seinem Dafürhalten „den normalen durchaus ähnlich". Bei strychninisirten Thieren hat er oft „ausgesprochene und secundenlang andauernde Zwerchfellkrämpfe gesehen". „Aus ihnen, die in Begleitung von anderweitigen, oft allgemeinen Muskelkrämpfen auftreten, hätte er jedoch „niemals auf die Existenz automatischer spinaler Athmungscentren geschlossen." Seine Behauptung stützt sich auf Operationsfälle, in denen man, „nur die Athmungsmusculatur, keine anderen Muskelgruppen in Thätigkeit sieht".

Den Einwand, dass die spinale Athmung nur bei neugeborenen oder durch Strychnin in erhöhte Reflexerregbarkeit versetzten Thieren aufzutreten pflegt, sieht Langendorff durch die neueren Versuche von Wertheimer [1] in Lille vollständig widerlegt.

Von nahezu 200 erwachsenen Hunden, denen Wertheimer die Medulla oblongata vom Rückenmarke getrennt hatte,

[1] Wertheimer, Recherches expérimentales sur les centres respiratoires de la moelle épinière. Journal de l'anatomie et de la physiologie. XXII. année 1886, Nr. 5 p. 458.

konnte er in 56 Fällen, ohne Zuhilfenahme der Strychninvergiftung, spontane, rhythmische, das Leben des Thieres fristende, oft stundenlang andauernde Athembewegungen sehen, die eine auffallend hohe Frequenz hatten (90—120 per Minute).

Aber auch in diesen Fällen folgte unmittelbar dem experimentellen Eingriffe ein sofortiger Athmungsstillstand, der zuweilen 3 — 4 Stunden anhielt. Diese Unterbrechung der Respiration betrachtet aber Wertheimer in voller Übereinstimmung mit Langendorff, und im Widerspruche mit Kronecker und Marckwald, nicht als eine Ausfallserscheinung, sondern als einen Hemmungsreiz, den die Durchschneidung des Halsmarkes auf die Rückenmarkcentren ausübt.

Eine weitere Stütze für die Decentralisationsbestrebungen findet Langendorff in der Arbeit von A. Mosso:[1] „Über periodische Athmung und Luxusathmung."

Die Athembewegungen des Gesichtes, des Zwerchfelles, des Thorax, des Abdomens repräsentiren nach Mosso verschiedene musculäre Mechanismen, deren jeder sein eigenes Centrum besitzt. „Das verlängerte Mark dient zu ihrer Coordinirung."

So prononcirt auch die Stellungnahme dieses Forschers gegen die alte Lehre von einem einzigen Respirationscentrum erscheint, so sind es gerade seine Versuchsergebnisse, aus denen beide Parteien Argumente für ihre principielle Auffassung schöpfen zu können glauben.

Mosso betont zwar klar und scharf, dass er auf Grund seiner Experimente für die einzelnen Athemmuskeln gesonderte, von einander unabhängige Innervationscentren anzunehmen sich bemüssigt fühlt; allein er nimmt ebenso bestimmt an, dass es die Medulla oblongata ist, der die wichtige physiologische Rolle zukömmt, die coordinirte Function dieser einzelnen Centren zu veranlassen.

Die merkwürdige, bei der Discussion über das Athmungscentrum durchaus nicht vereinzelt dastehende Aufnahme, die die Versuchsergebnisse von Mosso gefunden haben, dass sie, wie

[1] Angelo Mosso, La respirazione periodica et la respirazione superflua o di lusso. Reale Academia dei lincei, Anno CCLXXXII 1885. Periodische Athmung und Luxusathmung. Archiv für Anatomie und Physiologie. 1886. Suppl. Bd. S. 37.

schon erwähnt, von beiden Parteien als Beweismaterial für sich reclamirt werden, lässt unseren oben ausgesprochenen Satz, dass das unmittelbare Resultat fast aller Forscher, die sich mit der Athmungsfrage beschäftigten, in der Hauptsache nahezu übereinstimmt und dass die Differenz der Anschauungen sich erst bei der Taxirung der allseits beobachteten Erscheinungen, und beim Schöpfen der Conclusionen ergibt, durchaus nicht so paradox erscheinen, als dies vielleicht im ersten Augenblicke der Fall sein konnte.

Nach dieser flüchtigen Rundschau über den derzeitigen Stand der Lehre vom Athmungscentrum, wollen wir nun zur Schilderung unserer eigenen Versuche zurückkehren.

b) Eigene Versuche. Wir haben oben den Effect geschildert, den Querschnitte durch das Kopf- oder Halsmark je nach der Höhe, wo dieselben geführt werden, auf die Athembewegungen ausüben. Wir haben unter Anderem constatirt, dass wenn der Schnitt in einer gewissen in der Regel der breitesten Stelle des vierten Ventrikels entsprechenden Höhe, die Medulla oblongata quer durchtrennt, wie dies in Figur 2 angedeutet wird, die spontanen rhythmischen Athembewegungen im Kehlkopf und Thorax bestehen bleiben und nur die Nasenathmung ganz eingestellt wird.

Es muss nochmals hervorgehoben werden, dass die Durchführung dieses Experimentes mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist. Fällt der Schnitt, wenn auch nur um 1 *mm* höher, als er sollte, so bleibt nicht allein Kehlkopf- und Thorax-, sondern auch die Nasenathmung erhalten, wird er aber um dieselbe Distanz zu tief geführt, bleiben in der Regel nicht allein die Nasen-, sondern auch alle anderen Athembewegungen aus.

Hieraus folgt, dass es eine eng begrenzte Stelle ist, wo der Schnitt geführt werden muss und dass es zumeist Zufallssache ist, wenn er gleich an der beabsichtigten Stelle sitzt. Das Resultat der Schnittführung wird noch durch individuelle Verschiedenheiten gefährdet, die allem Anscheine nach in den Grössenverhältnissen der betreffenden Antheile des Centralnervensystemes obwalten.

Es interessirte uns nun diese Stelle mikroskopisch genauer zu studiren und wir zerlegten zu diesem Zwecke die Medulla

oblongata des Kaninchens in eine streng geordnete Schnittreihe, die wir dann nach der Methode von Pál gefärbt haben. Es zeigte sich nun, dass jene Stelle, bei deren Durchtrennung die Nasenathmung stille steht, die bekanntlich nicht scharfe Grenze des motorischen Glossopharyngeus-Vaguskernes und des Facialkernes ist. Man hat dann den Facialiskern vor, den motorischen Vaguskern hinter der Schnittebene, oder man hat doch beiderseits noch so grosse Antheile von unversehrter Ganglienmasse, dass diese die Function des Kernes fortsetzen können.

Die wichtigste Thatsache, die sich aus diesem Befunde ergab, besteht darin, dass der Facialiskern an und für sich, wenn er vom Vaguskerne losgetrennt ist, nicht im Stande ist, die rhythmischen Athembewegungen der Nase fortzuerhalten.

Man könnte allerdings auch daran denken, dass der Stillstand der Nasenbewegungen auf eine Verletzung des N. facialis in seinem centralen Verlaufe zurückzuführen sei. Das Studium unserer Serienschnitte ergibt auf das deutlichste, dass der N. facialis schon höher, oberhalb des fraglichen Querschnittes austritt, dass somit die erwähnte Annahme ganz unbegründet sei.

Es unterliegt demnach kaum einem Zweifel, dass zwischen dem Kern des N. facialis und des Vagus ganz analoge Verhältnisse und Beziehungen bestehen, wie zwischen dem Vaguskern und dem im Halsmark gelegenen Kern des N. phrenicus und der Thoraxmusculatur. Ganz in derselben Weise, wie die Abtrennung der letzterwähnten Kerne vom Vaguskern die Lungenathmung aufhebt, sistirt die Ablösung des Facialiskernes von seiner Verbindung mit dem Vaguskern die Athembewegungen der Nase.

Diese analogen Verhältnisse legen die Vermuthung nahe, dass ebenso wie die Thoraxathmung unter gewissen günstigen Bedingungen, auch noch nach Abtragung des verlängerten Markes, in einem mehr weniger ausgesprochenen Grade fortbestehen können, auch die Nasenathmung unter günstigen, bis nun allerdings noch nicht gekannten Bedingungen auch noch nach Abtrennung des Facialkernes fortgesetzt werden dürfe.

Wir wollen uns nun mit dem Ergebnisse eines anderen, ebenfalls schon früher geschilderten Versuches beschäftigen.

In Figur 6 ist eine Reihe von Querschnitten gezeichnet, welche wir zwischen dem zweiten und fünften Halswirbel durch das Rückenmark geführt haben. Jeder einzelne dieser Schnitte hebt die Thoraxathmung auf, während die Respirationsbewegungen in der Nase und im Kehlkopfe in einem, wie schon oben angedeutet ganz auffallend veränderten Rhythmus fortbestehen.

Diese Veränderung besteht darin, dass die einzelnen Athembewegungen viel seltener werden. Im Beginne 6—7, nach kurzer Zeit 2—3 in der Minute. Bei jedem Athemzuge gehen die Stimmbänder weit auseinander und die Nasenlöcher werden bis auf das Maximum geöffnet. Es macht den Eindruck als wenn das Thier in höchster Athemnoth nach Luft schnappen würde.

Während der künstlichen Athmung machen die Stimmbänder und die Nase die perversen Bewegungen; es schliessen sich Glottis und Nasenflügel im Momente der Einblasung.

Nach Unterbrechung der künstlichen Respiration, — ab und zu selbst auch während derselben, — tauchen hingegen die oben beschriebenen Athembewegungen, die wir kurzweg „Schnappbewegungen" nennen wollen, sofort wieder auf.

Diese Erscheinung scheint schon Le Gallois[1] aufgefallen zu sein, denn er hebt ausdrücklich hervor, dass, wenn er das Halsmark in der Höhe des ersten Wirbels durchtrennte, der Kopf des Thieres und die Stimmritze Athembewegungen (Gähnen) machten, aber nicht mehr der Rumpf.

Ähnliches konnte Gad[2] auch am Menschen beobachten. Er sah bei einer Enthauptung, der er in Begleitung des Prof. Rossbach in Würzburg beiwohnte, und „bei welcher die Durchtrennung zwischen dem 4. und 5. Halswirbel stattgefunden hatte, den Rumpf ohne eine andere, als die durch die Schwere bedingte Bewegung schlaff hinfallen, während der Kopf noch 1—5 Minuten lang dyspnoïsche Athembewegungen machte, ganz wie Jemand der in der äussersten Athemnoth nach Luft schnappt".

In Anbetracht des Umstandes, dass die in unseren Versuchen gesetzten Querschnitte tief im Rückenmarke und somit weit ent-

---

[1] Citirt nach Kronecker l. c.

[2] Gad, Virchow-Hirsch, Jahresbericht 1886, S. 175.

fernt von dem intact erhaltenen Vaguskerne und Athmungscentrum gelegen sind, musste uns die eigenthümliche Veränderung des Athmungsrhythmus in Nase und Kehlkopf, der diesen Eingriffen folgte, auffallend erscheinen.

Wir konnten in dem Umstande, dass durch die erwähnten experimentellen Eingriffe die Lungenathmung vollständig sistirt, jede Blutventilation unterbrochen, und somit zu einer dyspnoischen Athmung aller Anlass geboten wird, keine befriedigende Erklärung für die fragliche Änderung im Athmungsrhythmus der Nase und des Kehlkopfes finden.

Würde es sich nämlich bloss um eine hochgradige Dyspnoe und deren Folgeerscheinungen handeln, dann wären die grossen, oft 15—20 Secunden andauernden Athempausen geradezu unverständlich. Es müsste ja eine Schnappbewegung der anderen folgen.

Abgesehen aber von dieser, wie wir glauben durchaus berechtigten Erwägung, haben wir bei diesen Versuchen die künstliche Athmung lange Zeit hindurch in der ausgiebigsten Weise fortgesetzt, die sonst unter normalen Umständen, gewiss zur hochgradigsten Apnoë führen würde, ohne dadurch den erwähnten Athmungsrhythmus in Kehlkopf und Nase im Geringsten zu beeinflussen. Nicht eine einzige normale Athembewegung konnten wir durch die Apnoë erzielen, denn die Schnappbewegungen tauchten häufig sofort ganz unverändert wieder auf, als wir die künstliche Respiration sistirt haben.

Die Dyspnoe allein kann demnach nicht die Ursache dieser Veränderung des Athmungsrhythmus sein.

Wir glauben vielmehr nach dieser Erfahrung annehmen zu müssen, dass das sogenannte Athmungscentrum nach Abtrennung des Kernes für die Thoraxmuskeln und das Zwerchfell, nicht mehr im Stande ist, seine motorischen Impulse im ursprünglichen normalen Athmungsrhythmus abzugeben.

Erwägen wir nun die Bedeutung unserer Versuche, betreffs der Theorie des Athmungscentrums, so dürfte sich Folgendes ergeben:

Verletzungen des Centralnervensystems, welche sicher den Vaguskern nicht treffen und für deren Effect auch der N. accessorius bedeutungslos ist, bringen unzweifelhafte und sehr bedeu-

tende Änderungen im Typus der Athembewegungen hervor. Wir erinnern an die eben besprochenen Durchschneidungen im Halsmark, durch welche die Centren der Lungenathmung von den übrigen Athmungsentren abgetrennt wurden und an die erwähnten darauffolgenden Schnappbewegungen des Kehlkopfes und der Nase, sowie an deren Unabhängigkeit vom Ventilationszustand des Blutes.

Erwägen wir weiter, dass unter einiger Schematisirung beim normalen Athemzug Innervationen ausgehen: 1. zu den Zwerchfell-, eventuell auch Thoraxmuskeln, 2. zum Kehlkopf, 3. zur Nase, dann können wir die Frage aufwerfen: was bedeutet die Änderung des Athmungstypus nach Abtrennung eines Theiles der nervösen Athemcentren?

Durchtrennt man das aus den genannten drei Abtheilungen — (wenn auch nicht als continuirliche Zellenmasse) — bestehende Gesammtathemcentrum zwischen Facialis- und Vaguskern, so besteht die Athmung weiter mit Ausschluss der Nasenathmung.

Durchtrennt man das Gesammtathmungscentrum zwischen Thorax- und Vaguskern, so besteht die Athmung auch weiter, ist dann aber natürlich nur an Nase und Kehlkopf zu beobachten. Führt man aber die beiden genannten Schnitte an demselben Thiere aus, so steht, wie wir später sehen werden, entweder alle Athmung still, oder es sind nur Reste spontaner Athembewegungen im Kehlkopfe vorhanden.

Wie wir oben sahen, lassen sich auch nach Isolirung des Thoraxphrenicuskernes unter gewissen Bedingungen noch Reste von Athembewegungen des Brustkorbes nachweisen und es schien uns nicht unwahrscheinlich, dass Ähnliches von der Nasenathmung gilt.

Es verhält sich also der isolirte Vaguskern recht ähnlich dem isolirten Thoraxkern und dem isolirten Facialiskern. Die exceptionelle Stellung, deren sich der Vaguskern (ich spreche hier natürlich nur von seiner Function als Begründer der Athmungsrhythmik und sehe ab von den in ihm zu Stande kommenden auf die Athmung bezüglichen Reflexe, wie Selbststeuerung u. s. w.) erfreut, beruht also zum grossen Theil auf seiner anatomischen Lage; denn wenn eben zwei von den genannten drei Partial-Athmungscentren in functioneller Verbindung bleiben müssen,

damit regelmässig typische Athembewegungen überhaupt ausgelöst werden, so ist es gerade der in der Mitte zwischen den anderen gelegene Vaguskern, dessen Zerstörung jedes paarweise Zusammenwirken der drei Kerne unmöglich macht.

Dass die unter den oben erwähnten Umständen häufig beobachtete Thoraxathmung nach Abtrennung der beiden oberen Partialcentren vom unteren, dass ferner die nach derselben Operation zu beobachtende Nasen- und Kehlkopfathmung, dass endlich die Kehlkopfathmung nach Abtrennung des Facialis- und des Thoraxkernes, da wo sie überhaupt bemerklich wird, einen so ganz veränderten Typus trägt, muss wohl darauf bezogen werden, dass eben nur das Zusammenwirken aller drei Kerne die normale Athmung ermöglichen.

Diese Änderung des Athmungstypus im Kehlkopfe ist, wie aus den obigen Schilderungen hervorgeht, viel zu bedeutend, als dass man sie dem Ausfall der centripetalen Impulse zuschreiben könnte, welche dem Vaguskern von Lunge und Thorax zufliessen und für deren Einfluss man ja in der Vagusdurchschneidung einen Massstab gewinnt.

Wir haben eben erwähnt, dass der isolirte Vaguskern so wenig regelmässige, rhythmische Impulse liefert, wie der isolirte Facialis- oder Thoraxkern. Unsere diesbezüglichen Versuche sollen sogleich des Näheren besprochen werden.

Vorerst aber ist es nöthig einen nahe gelegenen Einwand gegen die ebengenannte Deutung unserer Versuche zu beseitigen.

Man könnte nämlich das Bedenken erheben, dass der Vaguskern durch die beiden geschilderten Querschnitte infolge irgendwelcher shockartiger Wirkungen oder in Folge von Circulationsstörung gelitten und aus diesem Grunde seine Function eingestellt habe.

Es sind aber gewichtige Gründe, nicht hierin die Ursache der geschilderten Verhältnisse zu suchen, denn der Vaguskern zeigt sich unter denselben Umständen, unter welchen er die regelrechten, normalen Athemimpulse nicht mehr abgibt, als vollkommen functionstüchtig bezüglich der perversen Athembewegungen des Kehlkopfes, die, wie wir sahen bei der künstlichen Athmung auftreten.

Auch die reflectorisch auszulösenden Schluckbewegungen gehen auf das prompteste von Statten und tritt correcter, totaler Verschluss der Stimmritze ein.

Auch haben wir um jeden derartigen Einwand zu beseitigen in einer Reihe von Versuchen zuerst das Facialiscentrum abgetrennt, uns dann überzeugt, dass die unter diesen Umständen zu erwartenden Athembewegungen im Kehlkopfe vorhanden sind und dann erst haben wir den entfernten Schnitt durch das Halsmark geführt, erst jetzt stellte der Larynx seine Athembewegungen nahezu oder auch ganz ein.

Ferner verfügen wir über Versuche, in welchen nach Durchschneidung des Halsmarkes, ein Querschnitt etwas oberhalb des Facialkernes angelegt wurde, in welchem Falle Kehlkopf- und Nasenathmung vorhanden war. Da der Schnitt bei diesen Versuchen bloss um 1—2*mm* höher zu liegen kam, so wird man kaum dadurch das Ausbleiben einer hypothetischen Shockwirkung oder Circulationsstörung erklären wollen.

Es fungirt also der vom Thorax- und vom Facialkern abgetrennte Vaguskern vollkommen regelrecht als motorisches und reflectorisches Centrum, — er ist aber nicht mehr im Stande, die typischen rhythmischen Athembewegungen auszulösen. Um letzterer Function **eben noch** zu genügen, muss er mit einem der beiden anderen Athmungskerne functionell verknüpft sein um ihr aber vollkommen zu entsprechen, mit beiden.

Dass es aber wirklich die Centren sind, deren Intactheit den Rhythmus der Athembewegung bedingt und dass nicht etwa der Ausfall von sensorischen Impulsen, die durch die Bewegungen hervorgerufen werden, die Sistirung des normalen Athmungsrhythmus hervorrufen, zeigen Versuche, bei welchen nach Ausreissung beider Nn. faciales und Durchtrennung der beiderseitigen 3., 4. und 5. Cervicalnerven die regelrechten Athembewegungen im Kehlkopfe eintraten, sobald die künstliche Respiration ausgesetzt wurde, und zwar waren die Athmungsbewegungen sehr intensive und unterschieden sich in auffallender Weise von den Schnappbewegungen dadurch, dass die forcirte Exspirationsstellung in eine forcirte Inspirationsstellung überging und umgekehrt, während zwischen den einzelnen Schnappbewegungen

oft viele Secunden andauernde Ruhepausen vorhanden zu sein pflegen.

Wir kommen also auf Grund unserer Versuche und unter Berücksichtigung der schon früher bekannten Thatsachen zu der folgenden Vorstellung von der Entstehung der rhythmischen Athemimpulse:

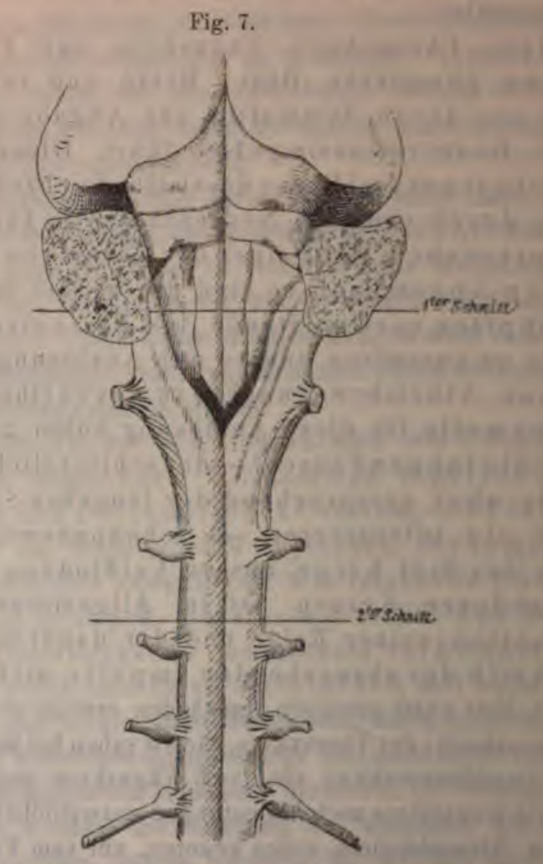
Dem Thoraxkern, Vaguskern und Facialiskern fliessen chemische (Blut-) Reize und reflectorische Reize zu, deren Summation zur Abgabe des motorischen Respirationsimpulses führt. Dieser trifft die Muskeln jener drei Kerne desshalb gleichzeitig, weil die Kerne durch centrale Nervenfasern in functionellem Rapport stehen. Wird einer der Kerne von den beiden anderen abgetrennt, so sind die beiden mit einander verknüpften noch im Stande ihre Reize ziemlich regelmässig zu summiren und so zur Auslösung der rhythmischen Athembewegungen zu verwerthen, doch ist die Schwelle für diese Auslösung höher geworden, — daher die langen Pausen[1] — der schliesslich ausgelöste Impuls aber entsprechend der längeren Summationsdauer ein intensiverer — Schnappbewegungen —. Jeder der drei Kerne, ausser Verbindung gesetzt mit den anderen Kernen, ist im Allgemeinen zu einer Summation seiner Reize und der dadurch bedingten Rhythmik der abzugebenden Impulse nicht mehr befähigt. Nur unter gewissen Umständen erweist er sich noch als Rhythmuskern; der Thoraxkern, wie wir sahen bei jungen Thieren, nach Strychninwirkung etc., vom Vaguskern sagten wir oben, dass wir wenigstens noch Andeutungen unzweifelhafter Rhythmik an den Stimmbändern sehen konnten, nur vom Facialiskern ist uns eine selbstständige Rhythmik nicht bekannt geworden — wir haben freilich auch nicht nach derselben gefahndet. In der Regel aber antwortet ein isolirter Partialkern auf Reize mit Krämpfen (Athmungskrämpfe) die nur noch bisweilen den Charakter desselben als Rhythmuskern erkennen lassen. Wollte man die drei

[1] Wenigstens nach Abtragung des Thoraxkernes. Vergleiche übrigens die oben geschilderte Beobachtung von Wertheimer.

Kerne nach dem Grade ihrer functionellen Selbstständigkeit in eine Reihenfolge bringen, dann müsste unseres Erachtens dieselbe lauten: Vaguskern, Thoraxkern, Facialiskern.

Wir wollen nun die Schilderung jener Versuche nachtragen, deren Ergebnisse wir soeben angedeutet haben.

Fig. 7.



VII. Versuchsreihe. Die bereits oben hervorgehobene auffallende Erscheinung, dass der intacte Vagus-Facialiskern für sich allein rhythmische Athembewegungen von Nase und Kehlkopf nicht mehr in der normalen Frequenz und Tiefe aufrecht zu erhalten vermag, sobald der Thoraxkern abgetrennt wird, veranlasste uns zur experimentellen Prüfung: ob und welche Veränderungen die Function des Vaguskerns erleidet, wenn wir ihn, nicht allein vom Thorax-, sondern auch gleichzeitig vom Facialiskern lostrennen.

Wir führten nun zu diesem Zwecke die beiden in Figur 7 verzeichneten Schnitte in folgender Reihenfolge: zuerst wurde der Facialiskern abgetrennt und wir sahen die Nasenathmung stille stehen, während Thorax und Kehlkopf sowohl spontan, als letzterer bei der künstlichen Athmung auch pervers, fortrespirirte.

Nun wurde der zweite Schnitt zwischen dem 2. und 3. Halswirbel angelegt. Hierauf selbstverständlich Stillstand der Thoraxathmung. Im Kehlkopfe hingegen ist entweder gar keine spontane Athmung oder eine zitternde, unregelmässige Bewegung mit allmäligem Übergange in excessive Abductionsstellung vorhanden oder man sieht, wie die weitklaffende Glottis, namentlich nach vorhergehender künstlicher Respiration 2—3 Bewegungen, analog der In- und Exspiration ausführt, aber nicht eine typische Athmung.

Bei der künstlichen Respiration machen die Stimmbänder die gewöhnlichen perversen Bewegungen und man sieht diese zuweilen sogar viel energischer auftreten, als unter normalen Verhältnissen. Eine Erscheinung, die die Vermuthung erwecken könnte, dass die centripetalen Impulse unter solchen Umständen weit ausgiebiger dem Vaguskern zugute kommen, als bei intacter Verbindung mit dem Facialis- und Thoraxkern. [1]

Bei reflectorisch ausgelösten Schluckbewegungen wird die Glottis prompt geschlossen.

Dieses in einer Reihe von Experimenten immer wiederkehrende Versuchsergebniss erleidet keinerlei Veränderung, wenn der zweite Schnitt um 1—2 Zwischenwirbelräume tiefer verlegt wird.

Dass die Beeinträchtigung der Vagusfunction nicht etwa auf eine durch die Eingriffe bedingte shockartige Wirkung zurückzuführen sei, schien uns schon aus dem Umstande zweifellos hervorzugehen, dass die Schluck- und die perversen Athembewegungen vollkommen intact blieben.

Man könnte nun freilich sagen — und es ist Ähnliches thatsächlich geäussert worden — dass der Antheil des Vaguskernes,

---

[1] Um jedem Missverständnisse vorzubeugen, wollen wir noch ausdrücklich hervorheben, dass wir überall, wo vom Thoraxkern die Rede ist, stets die Summe der Kerne des Phrenicus und der Thoraxmuskeln meinen.

welcher der Rhythmik der Athmung vorsteht, local getrennt ist von jenem Theil, welcher den motorischen Kehlkopffasern ihren Ursprung gibt und jenem, von welchem die Kehlkopfathmungen reflectorisch beeinflusst werden (perverse Athmung).

Dass der sensorische und der motorische Vaguskern örtlich getrennt, und demnach eine locale Trennung verschiedener Functionen im Vaguskern vorhanden ist, wird nicht bezweifelt werden können, doch sind diese Antheile des Vaguskernes in allerengster Nachbarschaft und in engster physiologischer Verknüpfung, wie schon daraus hervorgeht, dass bei unseren zahlreichen Querschnitten durch die betreffenden Gegenden nie ein Fall vorgekommen ist, in welchem die Rhythmik der Thoraxathmung erhalten geblieben wäre, bei Sistirung der Rhythmik der spontanen Kehlkopf- und Nasenathmung und Fortbestand der perversen Athmung der beiden letzteren.

Angesichts der nachgewiesenen Functionsfähigkeit des motorischen Vagus- und Facialiskernes trotz in allernächster Nähe gelegener Querschnitte, wird man sich also zu der Annahme einer nennenswerthen Localdifferenz solcher hypothetischer functioneller Antheile des Vaguskernes kaum entschliessen.

Zum Beweis dessen, dass die von uns nach Abtrennung des Facialis- und des Thoraxkernes im Kehlkopfe beobachtete perverse Athmung wirklich auf einem reinen Vagusreflex beruht, das heisst, dass der centripetale Impuls zum motorischen Vaguskern, auch durch Vagusfasern geleitet wird, haben wir an mehreren Thieren beide Nn. glossopharyngei so nahe als möglich an der Schädelbasis freigelegt und ausgerissen.

Auch jetzt noch zeigte sich bei künstlicher Respiration die perverse Athmung am Kehlkopf und Nase. Sie blieb aber aus und zwar auch an der Nase nachdem der N. vagus unterhalb des Abganges des N. laryngeus superior beiderseits durchschnitten war.

Es geht daraus hervor, dass die centripetalen Impulse, welche die perverse Athmung bewirken — wie zu erwarten war — durch die Nn. vagi verlaufen. Sie dürften wohl identisch sein mit den von Hering-Breuer[1] studirten centripetalen Vagus-Erregungen.

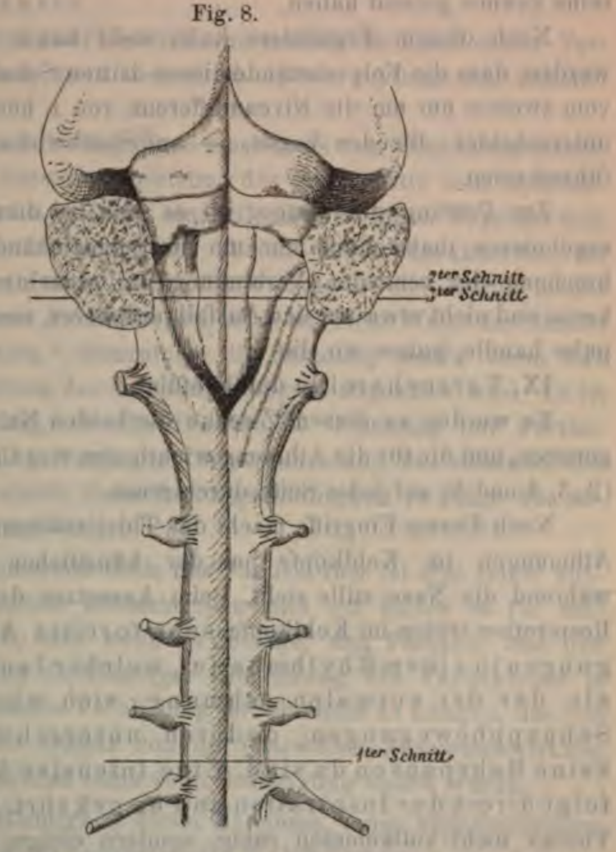
---

[1] Hering-Breuer, Die Selbststeuerung l. c.

Wir haben trotz dieser Erwägungen nicht unterlassen, die Frage von der vermeintlichen Shockwirkung, die bei unseren Versuchen in Betracht kommen könnte, noch anderweitig experimentell zu prüfen.

VIII. Versuchsreihe. Wir trachteten zunächst den zweiten Schnitt so tief wie möglich in das Halsmark zu verlegen und

Fig. 8.



glauben schon in der grossen Entfernung zwischen den beiden Schnittstellen (Abtrennung des Facialis- und Thoraxkernes) ein Argument gegen den Shock erblicken zu dürfen.

Wir führten aber diesen Versuch zum Zwecke eines solchen Nachweises, noch in einer anderen Modification durch.

Wir trennten vorerst das Halsmark an einer so tiefen Stelle, dass die Thoraxathmung eben noch ausblieb, wie dies Figur 8

zeigt und führten den zweiten Schnitt zunächst etwas oberhalb des Facialiskernes. Hierauf blieben Nasen- und Kehlkopfathmung in dem bereits beschriebenen Rhythmus erhalten.

Wir führten nun einen dritten Schnitt 1—2 *mm* unterhalb des zweiten, also unterhalb des Facialiskernes und es traten sofort jene Veränderungen ein, welche wir bei der VII. Versuchsreihe kennen gelernt haben.

Nach diesem Ergebnisse kann wohl kaum angenommen werden, dass die Folgezustände dieses dritten Schnittes, der sich vom zweiten nur um die Niveaudifferenz von 1 höchstens 2 *mm* unterscheidet, für den Vagus, — auf Shockwirkung zurückzuführen seien.

Zur Prüfung der Frage: ob es sich bei diesen Versuchsergebnissen thatsächlich nur um die Folgezustände der Unterbrechung der centralen Verbindung der einzelnen Athmungskerne und nicht etwa um den Ausfall peripherer, sensorischer Impulse handle, haben wir die

IX. Versuchsreihe durchgeführt.

Es wurden zu diesem Zwecke die beiden Nn. faciales ausgerissen, und die für die Athmung wichtigsten vier Cervicalnerven (2, 3, 4 und 5) auf jeder Seite durchtrennt.

Nach diesem Eingriffe macht das Thier vollkommen prompte Athmungen im Kehlkopfe bei der künstlichen Respiration, während die Nase stille steht. Beim Aussetzen der künstlichen Respiration treten im Kehlkopfe sehr forcirte Athembewegungen in einem Rhythmus auf, welcher langsamer ist, als der der normalen Athmung, sich aber von den Schnappbewegungen dadurch unterscheidet, dass keine Ruhepausen da sind. Eine intensive Exspiration folgt direct der Inspiration und umgekehrt. Dabei ist der Thorax nicht vollkommen ruhig, sondern einige, nicht näher bestimmbare Thoraxmuskeln machen krampfhafte Bewegungen, die aber weder ausreichen das Athembedürfniss zu befriedigen, noch in strenger Synchronie mit den Kehlkopfbewegungen stehen. Das Thier würde ohne künstliche Respiration ersticken.

Den wesentlichen Unterschied, den der Typus der Kehlkopfathmung in diesem Versuche im Vergleiche zu jenen Fällen, wo die einzelnen Athmungskerne zum Theil oder auch alle insge-

sammt von einander isolirt waren, darbietet, brauchen wir wohl nicht weiter hervorzuheben.

Aus diesen Versuchsergebnissen haben wir oben die Schlussfolgerung gezogen, dass der isolirte Vaguskern bei der Athmungsinnervation, keine nennenswerth grössere Selbstständigkeit besitzt, als der isolirte Facialis- oder Thoraxkern.

Mindestens zwei dieser Kerne müssen in functioneller Verbindung bleiben, wenn noch überhaupt ein rhythmisches Athmen bestehen soll.

Diese Grundbedingungen machen es von vorneherein selbstverständlich, dass die Verletzung des in der Mitte sich befindenden Vaguskernes von weit eingreifenderen Folgen begleitet sein muss, als die Abtragung des Facialis- oder Thoraxkernes, wo der Eingriff die functionelle Verbindung zweier Kerne immer noch intact lässt. Es erklärt sich auch auf diese Weise der Befund von Fréderieq,[1] demzufolge die Athmung sistirt, wenn das Athmungscentrum der Medulla oblongata abgekühlt wird. Es ist eben gleichgiltig, ob die functionelle Trennung der Partialathmungscentren durch die Durchschneidung der verbindenden Fasern oder durch deren Leitungsunfähigkeit in Folge der Abkühlung bewirkt wird.

Die dominirende Rolle des Vaguskernes ist also seiner anatomischen Position zuzuschreiben und wir halten es für sehr wahrscheinlich, dass wenn es gelänge, den Facialis- und den Thoraxkern bei vollständiger Eliminirung des Vaguskernes in directe functionelle Verbindung mit einander zu bringen, das von uns aufgestellte Gesetz von der paarweisen Zusammenwirkung der Athmungskerne seine volle Bestätigung finden würde.

Für die Richtigkeit dieser Annahme, einen experimentellen, in jeder Beziehung vorwurfsfreien Wahrheitsbeweis zu erbringen, dürfte wohl kaum je gelingen.

Wir glauben aber auf Grund einiger bemerkenswerther Thatsachen auf deren Berechtigung mit Wahrscheinlichkeit schliessen zu dürfen.

---

[1] L. c.

Am 7. Februar 1888 nämlich hatten wir ein Kaninchen mittelst Schwefeläther tief narcotisirt. Die Cornea reagirte nicht, die spontane Thorax- und Nasenathmung war sehr beschleunigt, letztere bei der künstlichen Respiration pervers.

Der Kehlkopf macht weder spontane, noch perverse Bewegungen. Die Stimmbänder bleiben in Cadaverstellung.

Dieser Versuch wurde mit gleichem Erfolge mehrere Male wiederholt.

Hatten wir nun aber in den späteren, direct zu diesem Zwecke angestellten Versuchen, die Narcose absichtlich intensiver durchgeführt, dann blieb nicht allein die Kehlkopf-, sondern auch die spontane Nasenathmung nahezu gänzlich, die perversen Bewegungen der Nasenflügel bei der künstlichen Respiration aber vollständig aus.

Diese Versuche lehren zunächst, dass durch die Äthernarcose zuerst die motorischen Centren der Kehlkopfmuskeln ergriffen werden (Nasenathmung intact) und dass die regulatorischen Fasern des Vagus erst in zweiter Linie daran kommen (perverse Nasenathmung sistirt).

Sie lehren anderseits auch, dass die Athmungsrhythmik noch thätig sein kann, während die Ursprungsganglien der motorischen Kehlkopfnerven durch die Narcose gelähmt sind.

Eine weitere und beweiskräftigere Stütze für unsere Annahme von der Wirkung einer supponirten unmittelbaren, functionellen Verbindung zwischen Facialis- und Thoraxkern, glauben wir in einzelnen Versuchsergebnissen zu finden, die schon vor vielen Jahren und von mehreren Forschern, gelegentlich ihrer Studien über das Athmungscentrum erzielt worden sind.

Es galt die alte Lehre vom „Noeud vitale“ auf ihre Berechtigung zu prüfen und man versuchte zu diesem Zwecke einzelne Theile vom Vaguskern abzutrennen.

Auf diese Weise fand Longet [1] schon im Jahre 1847, dass man in der Gegend der Vaguskerne die Pyramiden und Corpora

---

[1] Longet, Traité de Physiologie. T. III, p. 385; cit. nach Kronecker l. c.

estiformia zerstören kann, ohne die Athmung zu beeinträchtigen; dass aber die isolirte Zerstörung des intermediären Bündels in derselben Höhe des Bulbus den sofortigen Athmungsstillstand zur Folge hat. Milne-Edwards nannte auch desshalb dieses Bündel „Respirationsbündel".

In gleicher Weise berichtet Schiff in seiner „Muskel- und Nervenphysiologie", dass man bei einiger Vorsicht den ganzen Lebensknoten und das ihm anschliessende Dreieck von grauer Substanz herausschneiden kann und das Thier überlebt den Eingriff in anscheinender Gesundheit noch mehrere Tage. Die Verletzung des oberen, äusseren Theiles der Ala cinerea hingegen, hebt die Athmung sofort auf.

In den Sechziger-Jahren machte Gierke[1] die Mittheilung, dass Kaninchen wohl athmen können, wenn ihnen die Alae cinereae ganz zerstört wurden, dass aber jedwede Respiration sofort aufhört, sobald man das „solitäre Bündel", dessen anatomischen Verlauf er genau angibt, durchtrennt hat.

Diesem Respirationsbündel, welches nach Krause den Vagus- mit dem Phrenicuskern verbindet, wurde nun begreiflicherweise eine hohe Bedeutung für die Athmungsinnervation beigelegt,[2] die man dann um so höher stellen zu müssen glaubte, als Gierke später zwischen den einzelnen Nervenfasern auch noch Nervenzellen nachweisen konnte.

Wenn unsere Auffassung von der Functionsweise der drei Athmungskerne richtig ist, dann wäre an der Thatsache, dass die Athmung auch noch nach Zerstörung des Vaguskernes fortbesteht nichts Auffallendes.

Nachdem die Verbindung des Athmungsbündels mit dem Phrenicuskern, dem Vaguskern (Krause) und Glossopharyngeuskern (Schwalbe) anatomisch nachgewiesen ist: dürfen wir angesichts des dichten Filzes von Nervenfasern an jenen Stellen der Medulla oblongata und der grossen Nähe des Facialiskernes auch noch eine Verbindung mit diesem voraussetzen.

So lange nun das Respirationsbündel intact bleibt und den Facialiskern mit dem Phrenicuskern in functioneller Beziehung

---

[1] Gierke, Die Theile der Med. oblongata etc. Pflüger's Arch. B. VII.

[2] Vergl. Rosenthal in Hermann's Handbuch der Physiologie. IV. 2, S. 247 u. ff.

erhält, ist der Fortbestand der rhythmischen Athmung gesichert. Erst die Verletzung dieser Verbindung hebt jedwede Respiration auf.

Während nun einerseits diese Versuchsergebnisse älterer Forscher unserer Annahme, dass der Facialis- und Phrenicuskern für sich allein, wenn sie in directer und unmittelbarer functioneller Verbindung stehen, für eine rhythmische Athmung aufkommen können, einen plausiblen Hintergrund bieten, so gewinnt anderseits die Bedeutung dieses Respirationsbündels erst im Lichte unserer Darlegungen ihre volle Beleuchtung.



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. VIII. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

XIX. SITZUNG VOM 10. OCTOBER 1889.

Der Vicepräsident der Akademie, Herr Hofrath Dr. J. Stefan, führt den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei Wiederaufnahme der akademischen Sitzungen.

Hierauf gibt der Vorsitzende Nachricht von dem Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Sr. Excellenz Dr. Johann Jakob Tschudi, welches am 8. d. M. in Edlitz (Jakobshof) in Niederösterreich erfolgte.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die im Laufe der Ferien erschienenen akademischen Publicationen vor, und zwar:

Den 39. Jahrgang des Almanach der kaiserlichen Akademie für das Jahr 1888; ferner von den

Sitzungsberichten der Classe, Jahrgang 1889, Abtheilung I.: Heft I—III (Jänner—März); Abtheilung II. a. Heft II—III (Februar—März) und IV—V (April—Mai); Abtheilung II. b.: Heft IV—V (April—Mai); Abtheilung III: Heft I—IV (Jänner—April) und die

Monatshefte für Chemie Nr. VII (Juli) und Nr. VIII (August) 1889.

Se. kaiserl. und königl. Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog Ludwig Salvator und Se. Durchlaucht der regierende Fürst Johann von und zu Liechtenstein danken für die Wahl zu Ehrenmitgliedern der kaiserl. Akademie.

Für die Wahl zu ausländischen correspondirenden Mitgliedern dieser Classe sprechen ihren Dank aus die Herren Professor Stanislao Cannizzaro in Rom und Vice-Director Dr. Moriz Loewy in Paris.

Ferner bringt der Secretär Dankschreiben zur Kenntniss von der königl. italien. Botschaft in Wien, sowie von dem Municipium und der Communal-Bibliothek in Verona für die Betheilung dieser Bibliothek mit akademischen Publicationen, dann von der Direction der k. k. Universitätsbibliothek in Wien für die der letzteren im abgelaufenen Jahre zugekommenen Büchergeschenke.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt ein von der k. und k. Botschaft in Madrid eingesendetes Programm eines aus Anlass der im Jahre 1892 stattfindenden Feier der vor 400 Jahren erfolgten Entdeckung Amerika's ausgeschriebenen internationalen literarischen Concurses.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über die Schallgeschwindigkeit beim scharfen Schuss nach von dem Krupp'schen Etablissement angestellten Versuchen".

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. C. Freih. v. Ettingshausen übersendet eine Abhandlung: „Die fossile Flora von Schönegg bei Wies in Steiermark", I. Theil.

Das c. M. Herr Prof. V. v. Ebner in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Das Kirschgummi und die krystallinischen Micelle".

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig in Wien übersendet eine Abhandlung von Dr. Leon Nencki aus Warschau, betitelt: „Das Methylmercaptan als Bestandtheil der menschlichen Darmgase".

Herr Dr. Paul Oppenheim in Berlin übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Land- und Süsswasserschnecken der Vicentiner Eocänbildungen, eine paläontologisch-zoogeographische Studie".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Spectralanalytischer Nachweis von Spuren eines neuen, der 11. Reihe der Mendelejeff'schen Tafel angehörigen Elementes, welches besonders im Tellur und Antimon, ausserdem aber auch im Kupfer vorkommt", von Prof. Dr. A. Grünwald an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
2. „Theorie über Störungen auf Weltkörpern bei Verlegung ihres Schwerpunktes", von Herrn J. Gerstberger in Krakau.
3. „Über das Wesen der toxaemischen Eclampsie und des toxaemischen Coma und die Begründung der Symptome", von Dr. Heinrich Leiblinger in Brody.

Der Secretär legt ferner einen vorläufigen Reisebericht des k. k. Hauptmann-Auditors Dr. Hugo Zapałowicz, ddo. Valparaiso, 19. Juni 1889, vor.

Herr Prof. Dr. J. Puluj aus Prag demonstrirt ein von ihm construirtes Telethermometer und überreicht eine darauf bezügliche Abhandlung.

Herr Dr. Victor Uhlig in Wien bespricht die Ergebnisse einer geologischen Reise in das Gebiet der goldenen Bistritz in der Moldau und in die angrenzenden Theile von Siebenbürgen und der Bukowina, welche er in diesem Sommer auf Veranlassung der kaiserl. Akademie und mit den Mitteln der Boué-Stiftung unternommen hat.

Herr Prof. Dr. E. Lippmann in Wien überreicht eine in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit „Über Oxychinolinsulfonsäuren."

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bericht über den Allgemeinen Bergmannstag zu Wien, 3. bis 7. September 1888. Redigirt und herausgegeben von dem Comité des Bergmannstages. (Mit 12 Tafeln.) Wien, 1889; 8°.

International Polar Expedition, Report on the Proceedings of the United States Expedition to Lady Franklin Bay, Grinnell Land. Vol. II. By Adolphus W. Greely. Washington, 1888; 8°.

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. Reports on the scientific results. Published by Order of Her Majesty's Gouvernment. Zoology-Vol. XXIX. Text I and II. London, 1888. — Vol. XXX. I. Text; II. Plates. — Vol. XXXI. I. Text; II. Plates, London, 1889.

XX. SITZUNG VOM 17. OCTOBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft IV—VII (April—Juni 1889) des 98. Bandes, Abtheilung I der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich in Wien übersendet eine Abhandlung von A. Krug, betitelt: „Theorie der Derivationen".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Vorläufiger Bericht über eine geologische Reise in das Gebiet der goldenen Bistritz (nordöstliche Karpathen)", von Dr. Victor Uhlig, Privatdocenten an der k. k. Universität in Wien.
2. „Mittheilung betreffend die Aufstellung des Flugprincipes (zur Theorie der Luftschifffahrt)", von Herrn August Platte in Wien.
3. „Theorie der Kometen", von Herrn Johann Gerstberger in Krotendorf (k. k. Schlesien).

Ferner legt der Secretär ein von Frau Therese Hammerschmied in Wien eingesendetes Manuscript aus dem Nachlasse ihres verstorbenen Gatten, des k. k. Regierungsrathes Dr. Johann Hammerschmied, vor, welches über Erdbeben handelt.

Das w. M. Herr Hofrath L. v. Barth übersendet folgende Mittheilung von C. Etti als Nachtrag und Berichtigung zu dessen in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeit: „Zur Chemie der Gerbsäuren". [Sitzungsber. Bd. 98. Abth. II. b. (Juli-Heft 1889.)]

Herr Dr. Max Mandl in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über eine analytische Darstellung des Jacobi'schen Symbols und deren Anwendung."

Herr Ludw. G. Dyes aus Bremen, im Auftrage der *International Graphophone Company* in New-York, demonstrirt einen von Prof. Ch. S. Tainter, U. S. A. 1886, erfundenen phonographischen Apparat, welchen er Graphophon nennt.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Adamkiewiccz, A., *Pachymeningitis hypertrophica* und der chronische Infarct des Rückenmarkes. Anatomisch und klinisch bearbeitet. (Mit 1 Tafel in Farbendruck.) Wien, 1890; 8°.

Christomanos, A. K., Handbuch der Chemie. II. Bd., III. Theil. Organische Chemie. (In neugriechischer Sprache.) Athen, 1889; 8°,

Publicationen für die internationale Erdmessung; Astronomische Arbeiten des k. k. Gradmessungs-Bureau, ausgeführt unter der Leitung des Hofrathes Theodor v. Oppolzer; nach dessen Tode herausgegeben von Prof. Dr. Edmund Weiss und Dr. Robert Schram. I. Bd. Längenbestimmungen. Wien, 1889; 4°.

Das Methylmercaptan als Bestandtheil der menschlichen Darmgase

von

Dr. Leon Nencki in Warschau.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. October 1889.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte[1] findet sich die Mittheilung von M. Nencki und N. Sieber in Bern, dass bei der Gährung des Eiweisses oder des Leims unter den gasförmig auftretenden Producten sich constant Methylmercaptan vorfindet. Diese Beobachtung, die mir übrigens schon früher brieflich durch meinen Bruder mitgetheilt wurde, veranlasste mich, auch den menschlichen Darminhalt daraufhin zu untersuchen, da, wie bekannt, ein Theil des Speisebreies in unserem Darmcanal, namentlich im Dickdarm, durch die Microben zersetzt wird.

Aus den früheren Arbeiten über die Darmgase von Planer und Ruge wissen wir, dass dieselben aus Kohlensäure, Wasserstoff, Grubengas und Schwefelwasserstoff bestehen. Von vorneherein war anzunehmen, dass auch der grösste Theil des im Darm entstehenden Methylmercaptans gasförmig entweicht, und nur ein geringer Theil in dem Darminhalt gelöst sich vorfinden wird. Da es sich zunächst überhaupt um Nachweis des Methylmercaptans im Darminhalt handelte, und ich augenblicklich nicht im Besitze der Apparate zum Aufsammeln der Darmgase war, so habe ich mich auf die Untersuchung der menschlichen Excremente beschränkt, die ich mir von den Patienten des hiesigen Spitals zum heiligen Geist leicht verschaffen konnte. Frisch gelassene Excremente wurden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und aus tubulirten Retorten unter Zusatz von Oxalsäure (auf je 0·5 K. 15 *g* Oxalsäure), genau in der gleichen

[1] Diese Berichte, Bd. 98, Abth. II. b, Mai 1889.

Weise, wie dies in der Mittheilung meines Bruders beschrieben ist, destillirt. Die entweichenden Gase passirten zunächst ein Kölbchen, wo die Wasserdämpfe zurückgehalten wurden, und darauf eine $3^0/_0$ige Cyanquecksilberlösung. Die Hauptmenge des anfänglich entweichenden Gases war Kohlensäure, und erst später entwichen Gase, die in der Quecksilberlösung einen anfangs gelblichen, später schwarzen Niederschlag erzeugten. Die Menge dieses Niederschlages war jedoch immer nur gering; jedenfalls bedeutend geringer als aus vergährten Eiweisslösungen, obgleich ich die Destillation stets so lange fortsetzte, bis keine Gase mehr entwichen. Der nach Verarbeitung von 3 *kg* menschlicher Excremente erhaltene Quecksilberniederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen, noch feucht mit etwas Wasser und Salzsäure zu einem Brei angerührt und durch Erhitzen in einem kleinen Erlenmeyer'schen Kölbchen zersetzt. Das jetzt entweichende Gas in einer frisch bereiteten Lösung von neutralem Bleiacetat aufgefangen, erzeugte darin sofort einen gelben krystallinischen Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln und Prismen bestehend. Gleichzeitig nahm die Bleilösung den äusserst charakteristischen Geruch des Methylmercaptans an. Die Menge des erhaltenen Bleisalzes war für eine Analyse zu gering; auch hier bestand der Quecksilberniederschlag vorwiegend aus Schwefelquecksilber. Der charakteristische Geruch, sowie das erhaltene Bleisalz sind jedoch ein genügender Beweis für das Vorhandensein des Methylmercaptans in den menschlichen Excrementen. Wie schon oben erwähnt, habe ich nur minimale Mengen darin erwartet, da die, durch die Gährung der Kohlehydrate und des Eiweisses im Dickdarme gebildeten Säuren die etwaigen Alkaliverbindungen des Methylmercaptans zersetzen müssen, und das Letztere hauptsächlich gasförmig entweicht. Die nächste Aufgabe wird nun sein, die physiologische Wirkung des Methylmercaptans zu untersuchen, da dieses Gas voraussichtlich dem Organismus gegenüber nicht indifferent sich verhält. Von Interesse würde es ferner sein, die Menge dieses Gases bei den verschiedenen mikrobiotischen Erkrankungen des Darmcanals zu bestimmen.

XXI. SITZUNG VOM 24. OCTOBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI (Juni 1889) des Bandes 98, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Herr Prof. Alexander Agassiz in Cambridge (Mass.) dankt für seine Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

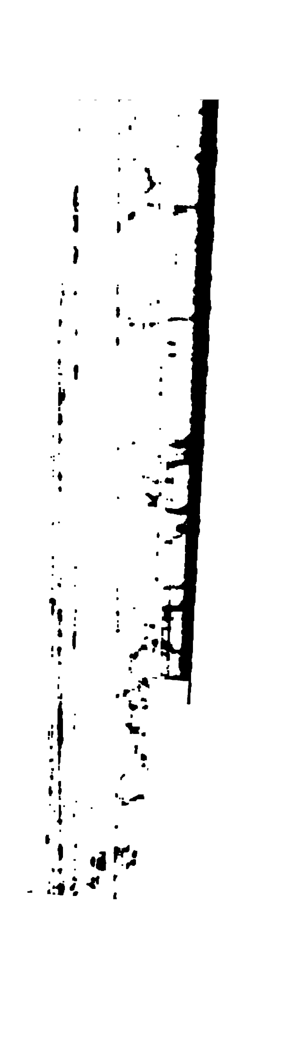
Herr Dr. Theodor Gross, Privatdocent an der technischen Hochschule in Berlin, übersendet eine Abhandlung betitelt: „Chemische Versuche über den Schwefel".

Der Secretär legt folgende eingesendeten Abhandlungen vor:

1. „Über helle und trübe, weisse und rothe quergestreifte Musculatur" (I. Mittheilung), von Prof. Dr. Ph. Knoll an der k. k. deutschen Universität in Prag.
2. „Über die Wärmeausdehnung der Gase" (II. Theil), von Prof. P. Carl Puschl in Seitenstetten.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. Jan de Vries in Kampen (Holland): „Über gewisse Configurationen auf ebenen cubischen Curven".

Das w. M. Herr Hofrath Prof. v. Barth überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium des k. und k. Militär-Sanitätscomités von Oberarzt Dr. L. Niemiłowicz: „Über die Einwirkung des Bromwasserstoffs und der Schwefelsäure auf primäre Alkohole".



SITZUNGSBERICHTE

DER

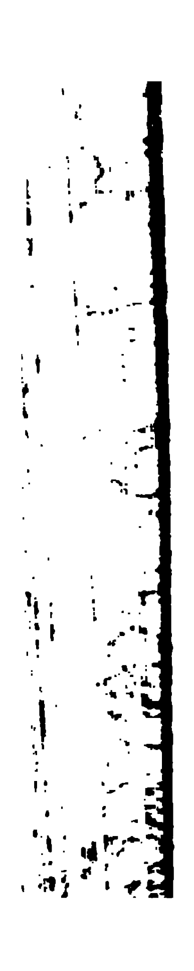
KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. IX. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.



XXII. SITZUNG VOM 7. NOVEMBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI—VII (Juni-Juli 1889) des Bandes 98, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Die Leitung der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien dankt für die Betheilung mit akademischen Schriften.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Dr. P. Salcher in Fiume ausgeführte Arbeit unter dem Titel: „Optische Untersuchung der Luftstrahlen".

Ferner übersendet Herr Regierungsrath Mach drei in Gemeinschaft mit Herrn Med. stud. L. Mach ausgeführte Arbeiten, und zwar:

1. „Weitere ballistisch-photographische Versuche".
2. „Über longitudinale fortschreitende Wellen im Glase".
3. „Über die Interferenz der Schallwellen von grosser Excursion".

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig in Wien übersendet eine im Laboratorium von Prof. v. Nencki in Bern begonnene, in seinem Laboratorium vollendete Arbeit von Dr. Richard Kerry: „Über die Zersetzung des Eiweisses durch die Bacillen des malignen Oedems".

Das c. M. Herr Prof. R. Maly übersendet eine Abhandlung aus dem chemischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von Victor v. Zotta: „Über Zinksulfhydrat".

Herr Prof. Dr. A. Wassmuth in Czernowitz übersendet eine Abhandlung: „Über die bei der Torsion und Detorsion

von Metalldrähten auftretenden Temperaturänderungen."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Darstellungen zahlentheoretischer Functionen durch trigonometrische Reihen", von Herrn Franz Rogel in Brünn.
2. „Bemerkungen über den integrirenden Factor bei gewöhnlichen Differentialgleichungen", von Herrn Camillo Körner in Linz.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Prof. K. Fuchs in Pressburg, betitelt: „Directe Ableitung einiger Capillaritätsfunctionen".

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner in Wien, überreicht den zweiten Theil der unter seiner Leitung von Dr. M. Grossmann ausgeführten Untersuchung: „Über die Athembewegungen des Kehlkopfes".

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Constantin Freih. v. Ettingshausen überreicht eine von ihm und Prof. Franz Krašan in Graz verfasste Abhandlung, betitelt: „Untersuchungen über Ontogenie und Phylogenie der Pflanzen auf paläontologischer Grundlage".

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht einen vorläufigen ersten Bericht über die im Sommer d. J. ausgeführten erdmagnetischen Messungen in Budapest und Böhmen, welche einen Theil einer neuen magnetischen Aufnahme Österreichs bilden.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Albert Ier, Prince de Monaco, Résultats de Campagnes Scientifiques accomplies sur Son Yacht „l'Hirondelle". Fascicule I. Contribution à la Fauna Malacologique des Iles Açores. (Avec trois Planches.) Publiés sous Sa direction avec le concours de M. Le Baron Jules de Guerne, Chargé des Travaux zoologiques à bord. Imprimerie de Monaco, 1889; 4°.

Über die Zersetzung des Eiweisses durch die Bacillen des malignen Oedems

von

Dr. Richard Kerry.

Über Anregung des Herrn Prof. Dr. v. Nencki und von ihm in der freundlichsten Weise unterstützt, habe ich die vorliegende Untersuchung über die Zersetzung des Eiweisses durch die Bacillen des malignen Oedems im Juli 1888 begonnen. Herr Prof. Dr. Nencki hat im Verlaufe meiner Untersuchung mit anderen anaëroben Spaltpilzen ähnliche Versuche unternommen, mit denselben Methoden, die er so freundlich war, mir anzurathen, und die Ergebnisse seiner Untersuchung bereits publicirt.[1] Insofern erscheint die vorliegende Untersuchung als Ergänzung zu der eben citirten und erklärt sich auch die Ähnlichkeit in der Anordnung der Versuche.

Während bisher bei den Untersuchungen über die Zersetzungsproducte des Eiweisses die eiweisshältigen Substanzen meistens einfach der Fäulniss überlassen wurden, habe ich bei meiner Untersuchung den Einfluss einer bestimmten Bacterienart auf die Eiweisszersetzung geprüft.

Durch die Güte meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. Max Gruber gelangte ich in den Besitz von Reinculturen der Bacillen des malignen Oedems, von denen vermöge der Verflüssigung der Gelatine durch dieselben, vermöge ihrer starken Gasentwicklung und pathogenen Wirkung eine intensive Einwirkung auf Eiweiss zu erwarten war.

---

[1] Siehe Monatshefte für Chemie, X. Bd., 7. Heft, Juli 1889. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften.

Als Eiweisssubstanz benützte ich —
getrocknetes Ochsenblutserum, sogenannte
dieses Bluteiweisses wurden in grossen Ko
lichen Wassers übergossen, die Kolben mit
einer sehr exacten fractionirten Sterilisir
habe die Kolben mindestens sieben Tage l
im strömenden, überhitzten Wasserdampfe s
heute noch einen vollkommen keimfreien Co
im December vorigen Jahres hergestellt w
Weise hergestellte Flüssigkeit war von hellg
enthielt einen geringen Theil des Eiweisses
während der grösste Theil des Eiweisses un
hierauf in einen doppeltdurchbohrten Kautsc
in Sublimat sterilisirt war, einerseits ein
gehendes Gaszuleitungsrohr, andererseits e
welchem Quecksilber vorgelegt wurde, ge
durch die Flamme gezogen, die Kolben mi
flüssigten Gelatineecultur beschickt und ra
beschriebener Weise adjustirten Pfropfen ge

Zur Vertreibung der Luft aus den Kolb
Stunde lang Kohlensäure durchgeleitet. In
bei der Prüfung mit Kalilauge die Luft verd

Das Zuleitungsrohr wurde nun im Gass
und die Kolben hierauf einer Temperatur
gesetzt. Bei günstiger Temperatur — unte
setzung nie ein — bemerkte man nach 24 St
Trübung der ursprünglich klaren Flüssig
24 Stunden zeigte sich über dem Eiweiss ein
hohe weisse Schichte und es begann die Ent
Gase, durch deren Entweichen das vor
geschwärzt wurde.[1] Unter dieser anfangs h
langsamer verlaufenden Gasentwicklung

---

[1] Die rasche Entwicklung der gasförmigen Pr
geleitete Kohlensäure verdrängt und den Bacille
schafft, dürfte die Ursache sein, dass in diesem Fall
während sonst — nach den Untersuchungen von F
säure einen entwicklungshemmenden Einfluss hat.

zersetzung immer weiter fort, bis circa zum zehnten Tage, vom Tage der Impfung gerechnet.

Um diese Zeit hörte die Gasentwicklung auf, die früher trübe Flüssigkeit klärte sich; am Boden des Gefässes verblieb ein kleiner Rest unzersetzten Eiweisses. Der Versuch wurde immer am zehnten Tage unterbrochen und die heftig stinkende Flüssigkeit zur Prüfung der Reinheit in Gelatine überimpft.[1]

Der mikroskopische Befund zeigte immer ein einheitliches Bild, entsprechend der Reincultur der Bacillen des malignen Oedems. Die Reaction der Flüssigkeit war stets alkalisch.

Auf die beschriebene Weise wurden etwa 20 Kolben à 3 *l* in Arbeit genommen.

Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Oxalsäure angesäuert, wobei Schwefelwasserstoff und Kohlensäure entwichen, und dann auf freiem Feuer destillirt.

Das Destillat war meist milchig getrübt von einem fein vertheilten öligen Körper, welcher auch in grösseren Tropfen auf der Flüssigkeit schwamm. Es enthielt weder Skatol, noch Indol, dagegen die bei der Eiweissfäulniss vorkommenden Fettsäuren und den oberwähnten öligen Körper. Zur Bindung der Fettsäuren wurde das Destillat mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und hierauf mit Äther ausgeschüttelt. Das Öl ging in den Äther, welcher nun von der klaren Lösung der Natronsalze abgegossen werden konnte. Der Äther wurde abdestillirt, das mit H_2O gemischte Öl mit Chlorcalcium getrocknet.

Auf diese Weise erhielt ich etwa 30 cm^3 eines gelblichen Öles von nicht zu definirendem widrigem Geruche. Dieses Öl wurde im Linnemann'schen Apparate fractionirt destillirt. Ich erhielt sehr geringe Antheile, welche bis 109° übergingen. Die Hauptfraction erhielt ich zwischen 109—210°, einen weiteren Antheil über 360°.[2] Die Fraction 109—210° wurde abermals,

[1] Ich benützte zur Überschichtung der in Gelatine geimpften Anaëroben nicht Gelatine, sondern sterilisirtes Paraffinum liquidum (Pharm. Germ.) mit gutem Erfolge. Man erspart dadurch die umständliche Procedur, wie sie bei der Überschichtung mit Gelatine nöthig ist und ersetzt die Gelatine durch ein für Mikroorganismen recht ungünstiges Medium.

[2] Wie erwähnt, benützte ich zur Cultur flüssiges Paraffin, welches bei der Impfung zum Theil in die Kolben gelangte, bei der Destillation mit Wasser übergeht und — da in Äther löslich — die Fraction über 360° darstellt.

jetzt exact fractionirt und ergab einen Hauptantheil zwisch 165—171°, einen weiteren von 173—178° C. Diese beid Antheile erwiesen sich jedoch als identisch, und daher kann i wohl den Siedepunkt derselben zwischen 165—171° annehme

Das auf diese Weise erhaltene Product ist ein farblos dickes Öl, leichter als Wasser, von unangenehmem Geruche. Es i leicht löslich in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benz unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Nach der Metho von Carius im geschlossenen Rohre mit Salpetersäure erhit und weiter geprüft, erwies es sich als schwefelfrei, ebenso bei d Probe mit Nitroprussidnatrium. Auch die Proben auf Stickst fielen negativ aus.

Die Analysen des Körpers ergaben folgende Zahlen:

I. 0·2962 *g* verbrannte Substanz gaben 0·5987 *g* CO_2 un 0·2572 *g* H_2O. Das entspricht 55·12% C, 9·65% H.

II. 0·2437 *g* verbrannte Substanz gaben 0·4868 *g* CO_2 un 0·2098 *g* H_2O, entsprechend 54·48% C, 9·58% H.

III. 0·2647 *g* verbrannte Substanz gaben 0·5292 *g* CO_2 un 0·2247 *g* H_2O, d. i. 54·52% C, 9·43% H.

Für C_2H_4O wurde berechnet:

C.....54·54%
H .... 9·09.

Gefunden:

C = 55·12%
54·48
54·52
H = 9·65
9·58
9·43.

Nach den Resultaten der Analyse kommt also dem Körp die Formel $n(C_2H_4O)$ zu.

Die Bestimmung der Dampfschichte wurde nach der Methoc von V. Mayer im Naphthalinbade und nach der Hoffmann schen Methode im strömenden Anilindampfe vorgenommen un dabei folgende Zahlen gefunden:

Mayer.

I	II
Verwendete Substanz	
0·1157 *g*	0·1102 *g*
$t =$ 21·4	19
$V =$ 25	24·4
$b =$ 748·5	744·5
Daraus $d =$ **4·02**	**4·24**

Hoffmann.

I	II
Verwendete Substanz	
0·0213 *g*	0·0615 *g*
$t =$ 23·4	23·7
$t_1 =$ 182	182
$t_2 =$ 28	24,5
$b =$ 750	750
$V =$ 59·16	82·74
$h_1 =$ 228	208
$h_2 =$ 419	350
Daraus $d =$ **4·69**	**4·30**

Für $(C_2H_4O)_4$ wird verlangt: $d = 4 \cdot 56$.

Ich glaube demnach berechtigt zu sein, dem fraglichen Öle die Formel $C_8H_{16}O_4$ zu geben.

Ein Theil der Substanz wurde auf ihr optisches Verhalten geprüft. Die Prüfung wurde im 100 *mm*-Rohre mit dem Soleil-Ventzke'schen Apparate vorgenommen und ergab eine Rechtsdrehung um 2·86 Theilstriche. Dies entspricht einem Winkel $\alpha = 5 \cdot 63$. Es erscheint daher wahrscheinlich, dass das Öl ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält.

Der Körper ergab folgende Reactionen:

1. Mit Fuchsin-Schwefliger Säure eine violette Färbung.

2. Mit ammoniakalischer Silberlösung nach Tollens eine Reduction ohne Spiegelbildung.

3. Mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat entsteht anfangs deutliche Erwärmung, später eine krystallinische Verbindung.

4. Mit Diazobenzolsulfosäure, Natronlauge und Natriumamalgam eine rothviolette Färbung.

Hingegen entsteht keine Reaction mit Natriumbisulfit, keine Reduction der Fehling'schen Lösung.

Der Rest der Substanz — etwa 5 *g* — wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Die nach Vollendung der Oxydation homogen gewordene Flüssigkeit, welche deutlich nach Fettsäuren roch, wurde im Dampfstrome destillirt, die frei gewordenen Fettsäuren aus dem Destillate ins Barytsalz überführt, dasselbe über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Dabei verwandelte sich die ursprünglich gelatinöse Masse (nach mehreren Wochen) in ein feines krystallinisches Pulver. Dasselbe wog trocken 1·7836 *g*, das daraus gefundene schwefelsaure Baryt 1·2625 *g*. Es ergibt sich daraus der Baryumgehalt der durch Oxydation gewonnenen Fettsäuren mit 41·64%, ein Gehalt, der zunächst steht dem des valeriansauren Baryums (40·41%). Durch die Oxydation wurde also der Körper der Hauptmasse nach in Valeriansäure überführt.

Über die Natur dieses Öles kann ich einstweilen nur Vermuthungen aussprechen. Seine Reactionen, sowie sein Verhalten bei der Oxydation verweisen ihn in die Reihe der Aldehyde oder Ketone.

Ein aldehydartiger Körper als Product des bacteriellen Stoffwechsels wurde kürzlich von Paltauf und Heider[1] beschrieben. Dieselben konnten keine Analysen anstellen; nach den von ihnen beschriebenen Reactionen ist ihr Aldehyd aber nicht identisch mit meinem Öle — so erhalten Paltauf und Heider Reduction von Fehling'scher Lösung, dagegen entfällt

[1] Siehe Paltauf und Heider, Über Bacillus maïdis (Cuboni). Medic. Jahrbücher der k. k. Gesellschaft der Ärzte. Neue Folge, 3. Jahrgang, 8. Heft, 1889, Wien.

bei ihnen die Reaction mit Fuchsin und schwefliger Säure. Ihr Aldehyd zerfiel bei der Oxydation in Buttersäure und ist optisch nicht activ. Es ist überdies zu bemerken, dass bei den Untersuchungen von Paltauf und Heider den Bacillen ein Minimum von Eiweiss, ein Überschuss von Kohlehydraten, speciell Zucker geboten wurden, so dass dort die Abstammung des Aldehydes aus dem Kohlehydrat für sehr wahrscheinlich erschien, woraus sich von vornherein eine Verschiedenheit vermuthen liesse.

Leider ist mir zur weiteren Erkenntniss dieses bei der Eiweisszersetzung meines Wissens bisher noch nicht bekannt gewordenen Productes das Material ausgegangen. Weitere Untersuchungen, mit denen ich derzeit beschäftigt bin, werden hoffentlich genauere Aufklärungen über seine Constitution geben.

Der Destillationsrückstand wurde — in der von Nencki angegebenen Weise — zum Syrup eingeengt, dieser mit Alkohol erschöpft, wobei oxalsaures Ammon zum grössten Theile ungelöst blieb, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Auf diese Weise erhielt ich eine ätherische Schichte, eine Schichte, die sich als Leucin erwies, und eine dritte syrupöse, in Äther unlösliche Schichte.

Die ätherische Lösung wurde abdestillirt, der dünnflüssige Rückstand mit Zinkoxyd und verdünntem Alkohol auf dem Wasserbade gekocht, die Lösung heiss filtrirt. Beim Erkalten erstarrte das Filtrat zu einer krystallinischen weissen Masse. Dieser Krystallbrei wurde getrocknet, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verjagung des Äthers blieb eine gelbliche syrupöse Flüssigkeit zurück, welche in der Kälte zum grossen Theile zu langen Nadeln, auch Krystalldrusen erstarrte. Ein zurückbleibendes dunkles Öl konnte ich leider nie zur Krystallisation bringen. Dasselbe war in verdünntem Alkohol löslich und gab die von Nencki[1] angegebene Reaction mit Natriumnitrit. Dieses von mir immer nur in geringer Menge erhaltene Öl dürfte wohl identisch sein mit der von Nencki beschriebenen Skatolessigsäure.

Die von mir zur Krystallisation gebrachte Säure wurde der Analyse unterzogen und ergab folgende Zahlen:

---

[1] Siehe die Eingangs citirte Arbeit von Nencki.

Verbrannte Substanz 0·2107 *g*. Diese gab 0·1148 *g* H_2O = 0·012755 *g* H und 0·4991 *g* CO_2 = 0·136118 *g* C, d i.:

Gefunden		Berechnet für $C_9H_{10}O_3$
C....	64·60%	65·06%
H ...	6·05	6·02
O ...	29·35	28·92.
	100 00	

Sie erwies sich daher als Hydroparacumarsäure.

Der eben angegebene Weg zur Isolirung dieser Säure durch Überführung des ursprünglichen Productes in das Zinksalz und sofortige Zersetzung desselben durch Schwefelsäure erwies sich als der einfachste, um die Hydroparacumarsäure rein zu erhalten. Zu diesem Zwecke genügt dann zweimaliges Umkrystallisiren der Krystalle aus heissem Wasser.

Die Zinksalze, selbst oft umkrystallisirt und mikroskopisch homogen erscheinend, erwiesen sich bei wiederholten Verbrennungen immer als Gemenge.

Bei der Verarbeitung des in Äther unlöslichen alkoholischen Rückstandes, in dem die basischen Producte zu vermuthen waren, bediente ich mich der von Brieger angegebenen Methoden. Hiebei gelangte ich immer zu wässerigen Extracten, welche die allgemeinen Alkaloidreactionen gaben, ohne Pepton zu enthalten. Leider hatte ich zu wenig Material, um zu einem erfolgreichen Resultate zu gelangen.

Bei der Untersuchung der gasförmigen Producte der Bacillen bediente ich mich kleiner, etwa 150 cm^3 fassender Kolben, wie sie Nencki in der oft citirten Arbeit S.511 abbildet. Nachdem ich in einem Versuche, in welchem ich die Luft mit Stickstoff verdrängte, erkannt hatte, dass Kohlensäure entwickelt wird, habe ich weiterhin zur Vertreibung der Luft wieder Kohlensäure verwendet. Die Kohlensäure entwickelte ich diesmal, um sie ganz rein zu erhalten, aus saurem kohlensaurem Natron, welches in einem auf einer Seite zugeschmolzenen Verbrennungsrohre langsam erhitzt, einen continuirlichen, anhaltenden, langsamen Gasstrom lieferte. Die auf diesem Wege gewonnene Kohlensäure wurde zum Überfluss in Sublimat gewaschen und so lange durch

den Kolben geleitet, bis eine Probe in dem für N-Bestimmungen nach Dumas von Prof. Ludwig angegebenen Apparat über Kalilauge keine Luft mehr erkennen liess. Hierauf wurde (gewöhnlich nach $1^1/_2$ Stunden) das Gasableitungsrohr unter Quecksilber gestellt, das Gaszuleitungsrohr im Gasstrome abgeschmolzen und das Kölbchen der Bruttemperatur ausgesetzt. Auch hier begann am zweiten Tage eine heftige Gasentwicklung und ich fing das Gas in kurzen Absorptionsröhren Tag für Tag auf.

Beim ersten Kolben unterzog ich das zuerst gewonnene Gas einer besonderen Analyse, der Inhalt der übrigen Absorptionsröhren wurde zusammen analysirt.

Beim zweiten Kolben analysirte ich den Inhalt sämmtlicher Absorptionsröhren gemeinsam. In allen Fällen absorbirte ich jedoch die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff vorher mit Kalikugeln und trocknete ich das Gas, da eine quantitative Bestimmung der Kohlensäure doch irrelevant erschien.

Die Analyse ergab:

	Kolben I, Rohr 1	Kolben I, Rohr 2—6	Kolben II, Rohr 1—5
	Reducirtes Volumen		
Angewandtes Gas	17·91	40·46	16·91
Nach Zusatz von Sauerstoff	93·1	136·25	75·5
Nach der Explosion	68·9	75·24	50·66
Nach der Absorption...	65·85	74·43	49·86
Resultat	H=67·33% CH_4=17·03	C=98% CH_4= 2	H=91·42% CH_4= 4·73
Unabsorbirter Rest.....	N=15·64		N= 3·67

Bei den in den später aufgestellten Absorptionsröhren (5, respective 6—10) aufgefangenen Gasproben wurde bei der Absorption mit der Kalikugel das ganze Gas absorbirt, so dass nur eine Gasblase zurückblieb, welche für die weitere Analyse nicht ausreichte.

Die Gase, welche also bei der Zerset
durch die Bacillen des malignen Oedems ent
demnach ausser Kohlensäure, Schwefelwasse
hauptsächlich Wasserstoff, und zwar erschei
der Gährung in wachsender Menge, in ger
Verlaufe der Gährung abnehmender Meng
den Stickstoff anbelangt, so möchte ich nac
allein nicht sicher behaupten, dass er ent
auch die ähnlichen Untersuchungen vo
Stickstoffentwicklung ergaben, so sind mein
zu geringen Quantitäten angestellt, als da
berechnete Gasvolum nicht in die Reihe
fallen könnte. Auffällig ist es auch, dass St
zuerst aufgefangenen Gase vorfindet (Colo
schwindet (Colonne 2), ein Verhalten, das
beim zweiten Kolben (Colonne 3) bestätigt

Hierüber hoffe ich aus neuen Untersu
zu erhalten.

Aus der vorliegenden Untersuchung er
bei der Eiweisszersetzung durch die Bac
Oedems ein Process vor sich geht, welcher
processe nicht zu unterscheiden ist. Die Pro
die bekannten Producte der Eiweissfäulni
Leucin, Hydroparacumarsäure. Auffallend i
Indol und Skatol, bemerkenswerth das Auf
beschriebenen aldehyd- oder ketonartigen K
bisher bei der Eiweisszersetzung noch nicht

Es sei mir zum Schlusse gestattet, me
Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. **Ludwig**
Erlaubniss, diese Untersuchung in seinem La
zu dürfen, sowie für seine liebenswürdige U
selben meinen wärmsten Dank auszusprec
nicht umhin, meinem verehrten Freund
Dr. Julius **Mauthner** für seine bereitwilli
Rath und That herzlich zu danken.

[1] Siehe Comptes rendus, 1888.

XXIII. SITZUNG VOM 14. NOVEMBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft V — VII (Mai — Juli 1889) des Bandes 98, Abtheilung III. der Sitzungsberichte vor.

Herr Geh. Regierungsrath Dr. August Wilhelm v. Hofmann in Berlin dankt für seine Wahl zum ausländischen Ehrenmitgliede dieser Classe.

Die Direction der Naturforschenden Gesellschaft zu Emden (Provinz Hannover) ladet die Mitglieder der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zur Jubelfeier des fünfundsiebenzigjährigen Bestandes dieser Gesellschaft ein, welche am 29. December d. J. stattfinden wird.

Das w. M. Herr Hofrath v. Barth überreichte eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Rudolph Jahoda: „Über Orthonitrobenzylsulfid und Derivate desselben."

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von Dr. Br. Lachowicz, Privatdocent an der k. k. Universität in Lemberg: „Über die saure Restenergie anorganischer Salze."

Hierauf folgten die Mitglieder der Classe einer Einladung des Herrn Wangemann zu seinem Vortrage über den Phonograph von Edison, welcher zu diesem Zwecke im grünen Saale des Akademiegebäudes aufgestellt worden war.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Hofmann, Aug. Wilh. v., Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde. Gesammelte Gedächtnissreden. (Mit Porträtzeichnungen von Julius Ehrentraut). 3 Bände. Braunschweig, 1888; 8°.

Über helle und trübe, weisse und rothe quergestreifte Musculatur

(I. Mittheilung)

von

Prof. Dr. **Ph. Knoll.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. October 1889.)

In einer Abhandlung über Myocarditis und die übrigen Folgen der Vagussection bei Tauben habe ich vor neun Jahren auf das Vorkommen heller und trüber, d. h. an Kölliker's interstitiellen Körnern ärmerer und reicherer Fasern in der Skelettmusculatur der Haustaube aufmerksam gemacht. Im grossen Brustmuskel dieses Thieres fand ich die trüben, in der Musculatur der unteren Extremität die hellen Fasern weitaus überwiegend; die quergestreiften Fasern des Herzens fand ich bei den verschiedensten Thieren ausschliesslich trüb. Die Körnchen selbst stellten sich theils als aus Fett, theils als aus einer chemisch zunächst nicht definirbaren Substanz bestehend heraus, die in ihren Reactionen dem Lecithin ähnelte; zugleich sprach mancherlei für ein Hervorgehen des Fettes aus der letzteren Substanz. Das reichliche Vorhandensein der Körner in den thätigsten Muskeln der Taube, den Flugmuskeln und dem Herzen, verwies auf eine Beziehung derselben zur Function der Musculatur; bei Inanition wurde das Schwinden des Fettes aus der interfibrillären Substanz festgestellt.

Im abgelaufenen Jahre habe ich im Verein mit meinem Assistenten Dr. Hauer die Untersuchung der Veränderungen der interstitiellen oder interfibrillären Körner unter pathologischen Verhältnissen wieder aufgenommen. Inzwischen war das Vorhandensein trüber, quergestreifter Muskelfasern, die wohl zuerst

von Siebold in den Flugmuskeln der Insecten aufgefunden wurden, in den Skeletmuskeln der verschiedensten Thiere durch Grützner nachgewiesen und von diesem die Behauptung aufgestellt worden, dass die trüben Fasern gleich den rothen Muskeln des Kaninchens träg, die hellen gleich den weissen flink reagiren, die ersteren leichter in Tetanus zu bringen seien und dabei eine grössere absolute Kraft entfalten als die letzteren und zugleich, nach der Bildung von Wärme und von Milchsäure ermessen, viel sparsamer arbeiten.

Dass es aber nicht angeht, rothe und trübe Musculatur einander ohne weiters gleichzusetzen und für diese Musculatur ausnahmslos eine träge Zusammenziehung anzunehmen, musste ich schon aus meinen früheren Beobachtungen an der Taube erschliessen, bei der die Flugmuskeln und das ungemein rasch schlagende Herz roth und trüb, die Beinmusculatur dagegen roth und hell gefunden wurde. Die enge Beziehung aber, welche die durch Grützner angeregten Fragen zu der Frage nach der Bedeutung der interstitiellen Körner und des „Sarkoplasma" überhaupt für die Function der Musculatur haben, veranlassten mich, das Vorkommen der rothen (beziehungsweise analog pigmentirten) und weissen, trüben und hellen Musculatur in der Thierreihe weiter zu verfolgen.

Braungelb und zugleich trüb fand ich im Gegensatze zu der übrigen Musculatur dieser Thiere die Herzmusculatur der Schalenkrebse, deren Fasern einen Mantel von kernreichem, feinkörnigem Sarkoplasma und zahlreiche Körnchen zwischen den Fibrillen besitzen. Röthlichgelb und zugleich trüb ist die Thoraxmusculatur der Dipteren, Neuropteren, Lepidopteren und fliegenden Coleopteren, im Gegensatze zu ihrer übrigen Musculatur, die weiss ist, zum Theil aber auch theils einen Mantel, theils einen axialen Strang von feinkörnigem Sarkoplasma aufweist. Der Schliessmuskel der Lamellibranchiaten enthält weder rothe, noch eigentlich trübe Antheile, wohl aber bei einzelnen Arten, wenigstens bei Pecten, vermengt mit der übrigen glatten Musculatur quergestreifte Fasern, die zum Theil durch eine wie das Sarkoplasma durch Chlorgold sich roth färbende, in Hämatoxylin ungefärbt bleibende Kittsubstanz zu grösseren Bündeln vereinigt werden. Bei gewissen Gastropoden, wie Chiton und Haliotis, ist

die zu dicken Bündeln zusammengefasste Schlundmusculatur im Gegensatze zur Leibesmusculatur tief purpurroth und zugleich durch kleine, zwischen die bei Haliotis quergestreiften Fibrillen eingelagerte, unter Einwirkung von Chlorgold sich färbende Körnchen getrübt. Bei den Cephalopoden ist die quergestreifte Herzmusculatur stark körnig getrübt, die zum Theil doppelt schräg gestreifte Kaumusculatur enthält in der Axe der schräg gestreiften Fasern eine säulenartige, kernhaltige, feinkörnige, unter der Einwirkung von Chlorgold sich färbende Masse.

Bei den Fischen ist in der Regel die Musculatur an der Seitenlinie roth und trüb, und zwar findet sich zumeist neben den Körnchen im Innern der Fasern noch ein Mantel aus körniger, kernhaltiger Masse am Umfang derselben. Bei einzelnen Fischen, die makroskopisch keine rothe Musculatur erkennen lassen, ist mikroskopisch an gewissen Stellen unter der Haut eine dünne Lage körniger, röthlichgelber Fasern zu finden. Roth und trüb ist ferner die Herzmusculatur der Fische und bei Syngnathus und Hippocampus, die beide eine überaus lebhafte Bewegung der Flossen zeigen, sowie bei so manchen anderen Fischen auch die Flossenmusculatur. Das von Rollett beschriebene, eigenthümliche Querschnittsbild der Flossenmusculatur von Hippocampus findet sich an der rothen Musculatur der verschiedensten Fische.

Bei *Triton cristatus* und *Salamandra maculosa* ist die Musculatur der Extremitäten röthlich, jedoch höchstens in einzelnen Fasern ausgeprägt trüb, ebenso die Kehlmusculatur; die Herzmusculatur ist roth und trüb, die übrigen Muskeln sind weiss und hell, doch findet sich auch da an gewissen Stellen unter der Haut eine dünne Lage schmaler, gelblicher Fasern. Bei *Rana temporaria* und *esculenta* sind die Muskeln der Kehlhaut und die Herzmusculatur roth und trüb. In der übrigen Musculatur finden sich mehr oder weniger zahlreich schmale Fasern eingesprengt, die zu Zeiten, und zwar vorzugsweise bei *Esculenta*, ausgesprochen trüb sind. Bei der Süsswasserschildkröte ist die Musculatur an der Wirbelsäule fast durchaus weiss und hell, die übrige Musculatur ist roth und enthält zahlreiche trübe Fasern.

Unter den Vögeln wurden als Beispiele der einzelnen Ordnungen ausser der Haustaube die Hausgans, das Haushuhn, Dohle und Sperling und der Thurmfalke untersucht. Ausg[illegible] ‑chen

weisse und helle Musculatur fand sich dabei bloss beim Huhn an den Brust- und Rückenmuskeln, sowie an den oberen Extremitäten. Im Verhältniss zur Nachbarmusculatur blass erwiesen sich der Sartorius bei Dohle und Sperling und ein Theil des Adductor magnus beim Thurmfalken, sowie des Gastrocnemius beim Huhn. Die Herzmusculatur wurde durchwegs trüb und roth gefunden.

Die Musculatur der Säugethiere ist bekanntlich zumeist roth und enthält, abgesehen von den durchwegs trüben Herzmuskelfasern, gewöhnlich trübe und helle Fasern mit einander vermengt. Doch gibt es auch bei Säugethieren ganz aus trüben Fasern bestehende Skeletmuskeln, so bei der Fledermaus, bei welcher neben Muskeln mit breiteren, trüben, geschlossene Züge von hellen, schmalen Fasern vorkommen. Die Trübung ist in der Regel nicht so stark wie bei den Vögeln oder gar bei den Fischen; auch betrifft sie öfter die breiteren Fasern, während bei den Fischen und Vögeln die trüben Fasern fast durchwegs wesentlich schmaler als die hellen sind. Beim Kaninchen und dem Meerschwein finden sich bekanntlich neben den rothen auch weisse Muskeln, erstere enthalten vorwaltend trübe, letztere vorwaltend helle Fasern, doch stehen die Intensität der Färbung und der Trübung nicht durchwegs im Verhältniss zu einander; so ist insbesondere der intensiv rothe Soleus des Kaninchens hinsichtlich der Körnelung seiner Fasern von dem weissen Adductor magnus dieses Thieres wenig verschieden. Bei jungen Säugethieren ist übrigens die Musculatur blasser als bei alten, wie schon der Vergleich des Kalb- und Lammfleisches mit dem Rind- und Hammelfleische lehrt, und die Trübung der Fasern ist bei denselben weniger intensiv. Auch der Farbenunterschied zwischen weisser und rother Musculatur ist bei jungen Kaninchen weniger ausgesprochen als bei alten. Am reichlichsten vertreten fanden sich die trüben Fasern bei den Säugethieren gewöhnlich im Zwerchfell, den Kaumuskeln und den äusseren Augenmuskeln.

Alles zusammengefasst, ergibt sich, dass die rothe Musculatur bis zu den Vögeln aufwärts nur als Ausnahme in besonderen Muskeln oder Fasergruppen zusammengefasst und zwar vorzugsweise in den am anhaltendsten oder am stärksten in Anspruch genommenen Theilen der Musculatur vorkommt. Die Trübung

der Fasern ist dabei eine sehr beträchtliche, bei den Schalenkrebsen und Fischen und zum Theil auch bei den Insecten nicht bloss durch interfibrilläre Körner, sondern auch durch mantelförmige Umhüllung der Fasern durch körnige Substanz oder einen axialen Strang derselben bedingt. Bis zu den Amphibien aufwärts sind die trüben Fasern zumeist nur auf die rothe oder ähnlich pigmentirte Musculatur beschränkt; bei der Schildkröte und bei Triton, sowie unter Umständen bei Rana, finden sich aber auch in der weissen Musculatur mehr oder weniger stark gekörnelte Fasern. Von den Vögeln aufwärts ist die weisse Musculatur die Ausnahme und nach ihrem Vorkommen an der Brust bei dem nicht fliegenden Huhn, dann den Extremitäten des hockenden Kaninchens zu schliessen, ist dieselbe auf die am wenigsten in Anspruch genommenen Theile der Musculatur beschränkt.

Zu Gunsten des letzteren Schlusses ist noch an die verschiedene Färbung des Fleisches beim zahmen und wilden Schweine, beim Haushuhn und dem wenig fliegenden Fasan den viel fliegenden Feldhühnern gegenüber, sowie die verschiedene Färbung der Extremitäten des Kaninchens dem Feldhasen gegenüber zu verweisen, auf welch' letztere Verschiedenheit, von einem ähnlichen Gedanken ausgehend, schon W. Krause aufmerksam gemacht hat. Auch die intensivere Trübung und Färbung des Fleisches älterer gegenüber jüngeren Thieren ist hier anzuführen.

Allerdings lässt sich gegen diesen Schluss die röthliche Farbe und das Vorhandensein vieler trüber Fasern an der Brustmusculatur der Hausgans geltend machen. Indessen ist beides, namentlich aber die Fasertrübung, an der übrigen Musculatur dieses Thieres doch noch ausgesprochener, auch finden sich im Brustmuskel dieses Thieres viele breite, scharf sich abhebende, helle Fasern, während beim Falken, der Dohle und dem Sperling so ziemlich alle Fasern dieses Muskels gleich reich an Körnchen sind, auffallende Faserunterschiede nicht bestehen. Scharf sich abhebende, helle, wesentlich grössere Fasern finden sich in geringerer Zahl auch im grossen Brustmuskel der Haustaube. Die Untersuchung der wilden Gans und wilden Taube wird lehren müssen, ob das Auftreten dieser hellen Fasern bei den analogen Hausthieren als ein Merkzeichen der Domestication aufzufassen ist.

Ausgehend von dem Nachweise von Oxyhämoglobin in der Schlundmusculatur der Gastropoden hat übrigens Lankester schon vor 18 Jahren den Satz aufgestellt, dass bei den Wirbelthieren die thätigsten und stärksten Muskeln in allen Fällen, und fast alle Muskeln bei den thätigsten und kräftigsten Classen mit Hämoglobin ausgestattet sind.

Dass die Behauptung Grützner's, dass die rothe Musculatur zugleich trüb ist, im Ganzen zutreffend genannt werden muss, geht aus den angeführten Thatsachen hervor, und ist in Bezug hierauf noch anzuführen, dass beim Kalb die Trübung und die Gelbfärbung der trüben Fasern zugleich weniger intensiv ist, als beim Rind. Die früher angeführten Beobachtungen am Soleus des Kaninchens und an der unteren Extremität der Taube lehren aber, dass man in dem Zusammentreffen von Rothfärbung und Trübung der Musculatur kein ausnahmslos geltendes Gesetz erkennen kann. Noch weniger aber lässt sich in dem Zusammentreffen von Rothfärbung der Musculatur und träger Zusammenziehung derselben ein ausnahmslos geltendes Gesetz erblicken; dagegen spricht neben vielem Anderen schon die Rothfärbung der Flugmuskeln der Insecten, die namentlich bei den Schmetterlingen und Libellen eine sehr ausgesprochene ist. Am nächsten liegt die Annahme, dass bei der Muskelthätigkeit im Sarkoplasma und im Hämoglobin der Fasern Umsetzungen stattfinden, die den grösseren Reichthum der am stärksten und ausdauerndsten arbeitenden Muskeln an beiden Substanzen nothwendig machen.

Dass aber ausser dem körnigen Sarkoplasma auch ein homogenes mit gleicher Reaction auf das Chlorgold vorkommt, bedarf wohl kaum einer besonderen Betonung. Auch dieses findet sich in den Fasern in verschiedener Menge, sehr reichlich zum Beispiel in den schmalen Fasern der Skeletmusculatur des Frosches. Bei länger gefangenen, hungernden Fröschen und, wie es scheint, bei diesen Thieren auch unter anderen, noch näher zu ermittelnden Umständen treten dann in diesem Sarkoplasma grobe Körnchen auf, die öfter, wenigstens zum Theile, sich in Osmium schwärzen und eine sehr ausgeprägte Trübung der schmalen Fasern bedingen. Eine intensive Schwärzung ist auch an vielen Körnchen, beziehungsweise Tröpfchen, an der rothen Musculatur vieler Fische, namentlich beim Lachs und Aal, wahrzunehmen, während daselbst

bei der Behandlung mit Chlorgold ein Theil der Körnchen und Tröpfchen gefärbt, ein anderer ungefärbt erscheint. Da aber, wie Biedermann nachwies, das Fett im Sarkoplasma bei Einwirkung des Chlorgoldes in der Regel ungefärbt bleibt, so spricht auch diese Thatsache für die Bildung von Fett aus der eigentlichen Substanz des Sarkoplasmas, beziehungsweise für den Übergang der Körner ohne in jene mit Fettreaction. Als weitere Stütze hiefür ist anzuführen, dass bei der durch Phosphorvergiftung erzeugten Verfettung der Herz- und Brustmusculatur der Haustaube, die unter der Einwirkung der Flemming'schen Lösung sonst nur einen gelblichen Farbenton annehmenden Körnchen in diesen Muskeln sich intensiv schwärzen, während dieselben andererseits bei der Inanition den an ihnen sonst wahrnehmbaren Glanz einbüssen und keinerlei Färbung durch Flemming'sche Lösung wahrnehmen lassen.

Alle diese Beobachtungen zusammengenommen aber sind geeignet, die von mir vor neun Jahren ausgesprochene Muthmassung, dass man es bei dem nicht die Fettreaction gebenden Theile des Sarkoplasmas mit dem eine Vorstufe des Fettes bildenden Lecithin zu thun haben dürfte, zu verstärken, eine Vermuthung, zu Gunsten welcher sich auch der später von Danilevsky erbrachte Nachweis anführen lässt, dass in der von ihm als Gerüstsubstanz bezeichneten Substanz der Musculatur, die sich zum Theile mit der interfibrillären Substanz deckt, grosse Mengen von Lecithin enthalten sind, und dass die (körnchenreiche) Brustmusculatur der Haustaube weit reicher an Gerüstsubstanz und mithin an Lecithin ist, als die (körnchenarme) Musculatur der unteren Extremitäten dieses Thieres.

Hervorzuheben ist übrigens noch, dass bei den verschiedenen Thierclassen und theilweise, wie bei den Fischen, auch bei den verschiedenen Arten die Körnchen, beziehungsweise Tröpfchen, hinsichtlich ihrer Durchmesser sehr wechseln. Auf dem sonst homogen erscheinenden Querschnitte der in Flemming'scher Lösung gehärteten normalen Muskelfaser bilden sie, wie auf dem normalen Querschnitte der frischen Faser, nebst den Kernen das einzige Element der Structurzeichnung. Bei der Einwirkung von einfachen Säuren oder von Goldsäure, bei welcher vorwaltend die fibrilläre Substanz quillt, ebenso unter der schrumpfenden

Einwirkung des Alkohols und der Müller'schen Flüssigkeit vertheilt sich dann das körnige und wahrscheinlich wohl auch das homogene Sarkoplasma zwischen den Muskelsäulchen in Form eines die Cohnheim'schen Felder einschliessenden Balkenwerkes. Die Erscheinungen an der lebend verletzten Faser, wie man sie z. B. an Gefrierschnitten, welche bekanntlich die Cohnheim'schen Felder oft ausgezeichnet darbieten, unter Umständen beobachten kann, lassen es immerhin als möglich erscheinen, dass ähnliche Vorgänge auch bei der Muskelcontraction statthaben und auf die verschiedene Art der Contraction bei sarkoplasmaarmen und sarkoplasmareichen Muskeln Einfluss nehmen. Ein zweites Moment, welches hierauf Einfluss nehmen dürfte, ist die Anordnung der fibrillären Substanz selbst, die unter der Einwirkung von schrumpfenden oder quellenden Reagentien bald in der Form von Fäserchen von verschiedenem Durchmesser, bald wieder, wie bei gewissen Fischen und Insecten, in der Form von Lamellen auftritt, welch' letztere allerdings bei den höchsten Graden der quellenden oder schrumpfenden Wirkung sich oft wieder in Fibrillen auflösen, so dass Fasern von anscheinend sehr verschiedener Structur zuletzt wieder ganz analoge Querschnittsbilder liefern können. Die Menge und Art der Vertheilung des Sarkoplasmas zwischen den Muskelsäulchen aber und die Art der Anordnung der Fibrillen in letzteren bedingt die grossen Verschiedenheiten im Querschnittsbilde der Muskelfaser, wie sie bei der Einwirkung von Säure, Goldsäure, Alkohol und Müller'scher Flüssigkeit gewonnen werden. So unterscheiden sich unter diesen Umständen zum Beispiel die hellen von den trüben Fasern der Haustaube dadurch, dass nur die letzteren ausgeprägte Cohnheim'sche Felder darbieten.

Zu erwähnen ist auch noch, dass die ersteren unter der Einwirkung von Säuren und Alkalien im Verhältniss zu den letzteren stärker quellen, bei der Atrophie nach Nervendurchschneidung und Inanition dagegen sich im Verhältniss erheblicher verkleinern und dass sie bei Polarisation weit stärker glänzen. Der Versuch, durch vergleichende mikroskopische Untersuchung an normalen, strychnisirten und curarisirten Fröschen Einblick in die Bedeutung des Sarkoplasmas für die Muskelthätigkeit zu gewinnen, führte zunächst zu keinem Ergebniss.

Zuletzt muss ich noch hervorheben, dass ich meine Untersuchungen über die hier berührten Fragen selbst noch nicht als abgeschlossen betrachten kann, und dass die Beendigung derselben bei dem grossen Umfange der betreffenden Arbeiten voraussichtlich noch längere Zeit in Anspruch nehmen wird. Die grosse Zahl der zu untersuchenden Thierarten macht es wohl auch begreiflich, dass von so manchen Arten nur je ein Exemplar, von so manchen Ordnungen nur ein Repräsentant untersucht wurde. Die Vervollständigung der Untersuchung in dieser Richtung kann möglicherweise manchen Zusatz zu den gemachten Angaben, manche Einschränkung derselben nothwendig machen. Die Nöthigung zu einer Änderung an den Grundzügen derselben aber glaube ich nicht besorgen zu müssen. Nach Abschluss der betreffenden Arbeiten beabsichtige ich eine eingehendere, mit zahlreichen Abbildungen ausgestattete Darstellung des Gegenstandes an gleicher Stelle zu veröffentlichen.

XXIV. SITZUNG VOM 21. NOVEMBER 1889.

Die k. k. Geographische Gesellschaft in Wien übermittelt eine Einladung zu ihrer ausserordentlichen Versammlung, welche zu Ehren der Afrikaforscher Graf S. Teleki und Linienschiffs-Lieutenant Ritter v. Höhnel am 27. November d. J.

Das ausländische c. M. Herr A. G. Nathorst in Stockholm übersendet eine Abhandlung: „Beiträge zur mesozoischen Flora Japans."

Der Vorsitzende Herr Hofrath Prof. J. Stefan überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Verdampfung und die Auflösung als Vorgänge der Diffusion."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Annales géologiques de la Péninsule Balkanique. Dirigées par J. M. Žujović. Tome I. Belgrad, 1889; 8°.

Über die Athembewegungen des Kehlkopfes

(II. Theil.)

Die Wurzelfasern der Kehlkopfnerven

von

Dr. Michael Grossmann.

(Mit 4 Textfiguren.)

Ausgeführt unter Leitung von Prof. Sigmund Exner in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1889.)

Die Ergebnisse der im I. Theil[1] unserer Abhandlung geschilderten Versuche haben, wie schon an betreffender Stelle hervorgehoben wurde, unser ursprüngliches Bestreben für die motorische Anregung der einzelnen Muskelgruppen des Larynx den entsprechenden centralen Ursprung kennen zu lernen und genau zu localisiren, nicht gefördert. Wollten wir nun dieses erste Ziel weiter verfolgen, so mussten wir vor Allem trachten, andere und geeignetere Versuchsmethoden ausfindig zu machen.

Wenn man die Medulla oblongata zwischen dem Foramen occipitale magnum und Atlas in grösserem Umfange blosslegt, wie wir dies bei unseren bisherigen Versuchen am Kaninchen geübt und im I. Theile unserer Abhandlung beschrieben haben, so braucht man die Ränder der aufgeschlitzten Dura mater nur etwas anzuspannen und seitlich abzuziehen, um die Ursprungsfasern des N. glosso-pharyngeus, vagus und zum Theile des accessorius Willisii zur Ansicht zu bringen. Man kann bei günstig einfallendem Tageslichte bequem und deutlich sehen, wie eine

[1] Vergl. diese Sitzber. Bd. XCVIII. Abth. III, Jahrg. 1889.

ganze Reihe äusserst zarter Nervenbündelchen — wir zählten zuweilen deren 15 und darüber — seitlich aus dem verlängerten Marke fächerförmig entspringen und convergirend gegen das Foramen jugulare hinziehen.

Allerdings darf die durchsichtige Cerebro-spinal-Flüssigkeit nicht durch einen einzigen Tropfen Blutes getrübt werden, wenn die zarten Wurzelfasern der erwähnten drei Gehirnnerven deutlich durchschimmern sollen.

Wir beabsichtigten nun diese einzelnen Nervenstränge, von denen wir ja wussten, dass sie in gleicher Weise wie beim Menschen die constituirenden Elemente, respective das Wurzelgebiet, des Glosso-pharyngeus- und Vagus-Accessoriusstammes darstellen, experimentell zu prüfen und insbesondere die Frage zur Entscheidung zu bringen: ob und in welcher Beziehung sie zur Innervation des Larynx stehen.

In einer grossen Anzahl von Fällen waren die von der Medulla oblongata fächerförmig ausstrahlenden Nervenbündel deutlich in drei Gruppen getheilt, wie dies auf der rechten Seite der Fig. 1 ersichtlich ist. In ein oberes *a*, mittleres *b* und unteres *c* Bündel. Das oberste Bündel enthält den sogenannten N. glosso-pharyngeus (*g* der Fig. 1), der da als dickeres Stämmchen erkennbar ist. Die physiologischen Eigenschaften dieses dickeren Stämmchens besonders zu prüfen, schien uns kaum ausführbar, da man nie sicher sein konnte, ob nicht schon ein oder zwei Fäserchen kleineren Kalibers an dasselbe angelegt waren. Wir sagen des sogenannten N. glosso-pharyngeus, weil es mit Rücksicht auf die von Andersch und Valentin beschriebenen Anastomosen,[1] welche noch innerhalb der Schädelhöhle zwischen dem N. vagus und dem N. glosso-pharyngeus bestehen sollen, zweifelhaft bleiben muss, ob jenes dickere Stämmchen in der That dem N. glosso-pharyngeus der Peripherie vollkommen entspricht. Das unterste Bündel schliest sich an den aufsteigenden N. accessorius (*r* der Fig. 1) an.

So sehr wir auch gewünscht hätten, die physiologische Bedeutung jeder einzelnen dieser zarten Wurzelfasern für sich zu prüfen, so mussten wir auf eine solche isolirte Prüfung dennoch

---

[1] Vergl. Henle's Anatomie, 2. Auflage, Bd, III, 2, S. 464.

verzichten, da sie einerseits bezüglich ihrer Anzahl und Anordnung viel zu grossen Variationen unterworfen sind und andererseits durch ihre Zartheit und dichte Aneinanderreihung, zuweilen sogar durch ihre Übereinanderlagerung und Kreuzung der Untersuchung kaum zu überwindende technische Schwierigkeiten entgegensetzen.

Doch wenn es auch nicht gelungen ist, jedes der einzelnen Ursprungsbündel auf sein physiologisches Verhalten zu prüfen, — was übrigens schon wegen der anatomischen Variationen von fraglichem Werthe wäre — so dürfen wir doch behaupten gegen jene Autoren, die vor uns an diesem Wurzelgebiete experimentirten, einen nennenswerthen Schritt vorwärts gethan zu haben. Wir danken dieses in erster Linie den vervollkommneten technischen Handgriffen, insbesondere der künstlichen Beleuchtung, die wir anwendeten.

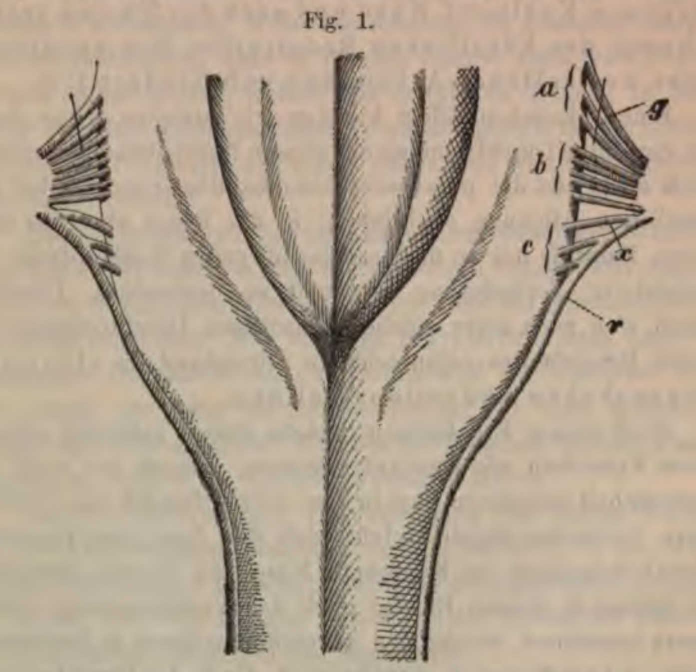
Die Methode, deren wir uns bedienten, war eine zweifache. Wir prüften den Effect erstens der mechanischen Durchtrennung und zweitens der elektrischen Reizung der erwähnten drei Antheile des Glossopharyngeus-Vagus-Accessoriusursprunges.

I. Versuchsreihe. Mechanische Durchtrennung des oberen Nervenbündels.

Es wurde dieselbe Versuchsanordnung beibehalten, wie bei unseren, im ersten Theil unserer Abhandlung geschilderten Experimenten. Vorerst hatten wir den Kehlkopf von seinen Verbindungen nach oben soweit losgelöst, dass wir das Spiel der Stimmbänder bequem und deutlich sehen konnten. Hierauf wurde der Boden des vierten Hirnventrikels blossgelegt, die aufgeschlitzte Dura mater seitlich abgezogen und das obere Bündel mittelst eines feinen Häkchens erst auf der einen, dann nöthigenfalls auch auf der anderen Seite durchtrennt. Dazu war bisweilen nöthig das Hinterhauptsloch etwas zu erweitern. Der Operirende muss den ganzen Nervenursprung vor sich sehen, ehe er die Durchreissung vornimmt; auch diese kann nicht blind ausgeführt werden, sondern wird mit dem Auge controlirt. Um das zu ermöglichen, benützte der Experimentator einen Leiter'schen Reflector mit einem kleinen Glühlämpchen, den er wie eine Cigarrenspitze im Munde hält. So ist es möglich, in die tiefe und

enge Spalte, welche zwischen verlängertem Marke und Knochen liegt, hineinzuleuchten, und mit dem aus einer Nähnadel gebogenem Häckchen eben nur jene Fasern zu durchreissen, deren Durchtrennung man beabsichtigt. Es ist schon desshalb wichtig bei dieser Procedur zu sehen, weil man nach der Durchreissung auch bei der Section häufig nicht mehr im Stande ist, die zarten Stümpfchen aufzufinden. Nachdem nun das Thier abermals in die

Fig. 1.



Beiderseitige Durchtrennung des oberen Nervenbündels *a*.

Rückenlage gebracht war, beobachteten wir den Effect des Eingriffes auf die Athmung und insbesondere auf die Bewegungen der Stimmbänder und der Nasenflügel, während der spontanen und der künstlichen Respiration.

Nach der beiderseitigen Durchtrennung des oberen Nervenbündels, wie dies in Fig. 1 angedeutet ist, konnten wir nun Folgendes beobachten:

D e r T h o r a x, K e h l k o p f u n d N a s e s e t z e n i h r e s p o n t a n e n A t h e m b e w e g u n g e n f o r t, allein die einzelnen A t h e m z ü g e s i n d v i e l s e l t e n e r u n d t i e f e r; der Rhythmus

erinnert an jenen nach einer Vagusdurchschneidung. Hiebei machen die Stimmbänder ganz excessive Excursionen. Bei jeder Inspiration gehen die Stimmbänder auf das Maximum auseinander und bei jeder Expiration wird die Stimmritze krampfhaft verengt.

Bei der künstlichen Respiration bleiben die perversen Bewegungen der Stimmbänder und der Nasenflügel aus. Kehlkopf, Nase und auch der Thorax setzen während der künstlichen Respiration ihre spontanen tiefen und seltenen Athemzüge unbehindert fort.

Einen ähnlichen Effect konnten wir zuweilen schon durch eine einseitige Durchtrennung des oberen Nervenbündels erzielen, indem auch jetzt die perversen Stimmbandbewegungen bei der künstlichen Athmung ausblieben; in der Regel aber war nach diesem Eingriffe nur an der correspondirenden Kehlkopfseite die geschilderte Veränderung bestimmt zu beobachten. Überdies befand sich nach einer solchen einseitigen Durchtrennung des oberen Bündels das entsprechende Stimmband in einer ausgesprochenen Abductionsstellung.

Nach diesen Ergebnissen, welche sich in zahlreich wiederholten Versuchen als constant erwiesen, können wir wohl mit Bestimmtheit annehmen, dass in dem oberen Bündel jene Nervenfasern verlaufen, durch welche sich das Spiel der perversen Athembewegungen im Kehlkopfe, Nase und Thorax abwickelt. Wir müssen in diesem Bündel auch das Vorhandensein solcher Fasern annehmen, welche den Athmungsrhythmus in bestimmter Weise zu beeinflussen im Stande sind. Nach der Durchtrennung wurden ja die Athemzüge sofort tiefer und seltener. Ob diese Fasern, mit jenen, die zur perversen Athmung in functioneller Beziehung stehen, identisch sind, lässt sich aus unseren Versuchen mit Sicherheit nicht entscheiden.

Doch scheint es kaum zweifelhaft, dass es sich in beiden Fällen um jene Nervenfasern handelt, welche die Reflexe zu leiten haben, die Hering und Breuer[1] bei ihrer Lehre über die

---

[1] Breuer, J. Dr.: Sitzungsbericht der k. Akademie der Wissenschaften. Novemberheft. Jahrgang 1868.

Selbststeuerung der Athmung durch den Nervus vagus nachgewiesen haben.

Eine jede Inspiration löst bekanntlich, im Sinne dieser Lehre, bei einer gewissen Tiefe reflectorisch eine Exspiration aus, sowie eine jede Ausathmung bei einer bestimmten Grenze Reflexe für die Einathmung abgibt.

Nach der Durchtrennung des oberen Nervenbündels werden, wie wir gesehen haben, die Grenzen, wo diese Reflexe ausgelöst werden in auffallender Weise verschoben. Es erscheint uns also sehr wahrscheinlich, dass in diesem Bündel auch jene Nervenbahnen enthalten sind, welche die erwähnten Reflexe zu leiten haben und dass demnach dieses Versuchsergebnis für die Richtigkeit der Hering-Breuer'schen Lehre eine weitere experimentelle Stütze bietet.

Endlich müssen wir aus dem Ergebnisse dieser Versuchsreihe noch den Schluss ziehen, dass in dem oberen Bündel Nervenfasern verlaufen, welche zum Mindesten einen Theil der Glottisschliesser motorisch innerviren. Nur so ist es ja erklärlich, dass nach der einseitigen Durchtrennung das Stimmband der operirten Seite aus seiner normalen Gleichgewichtslage in eine auffallende Abductionsstellung gelangt. Welchen Kehlkopfnerven diese Fasern angehören, werden die späteren Versuche lehren.

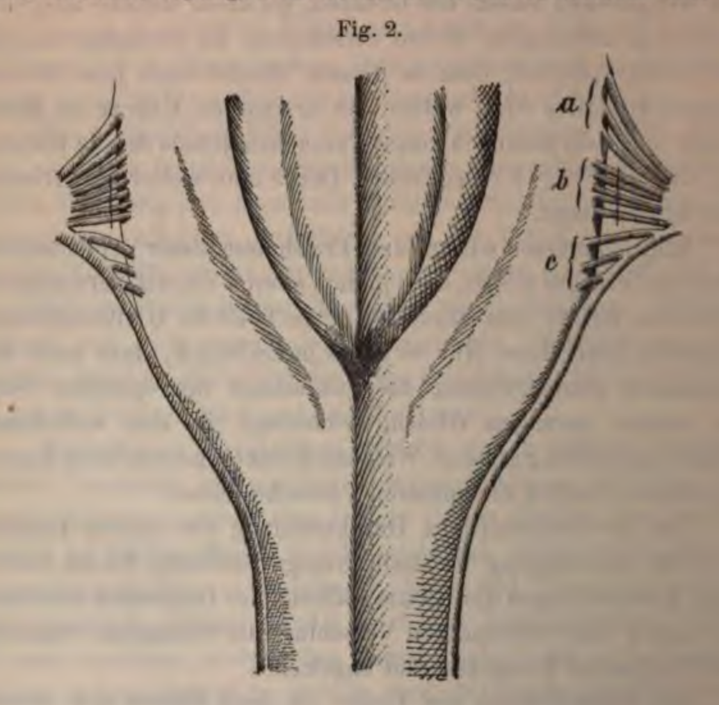
Bei der beiderseitigen Durchtrennung des oberen Bündels ist diese Erscheinung desshalb weniger auffällig, da die excessiven Erweiterungen der Glottis während der Inspiration unmittelbar in den fast vollständigen Verschluss der Stimmritze während der Exspiration übergehen und ungekehrt.

Zur Entscheidung der Frage: ob jene Fasern des oberen Nervenbündels, deren Durchtrennung die perverse Athmung sistirt, dem Vagus oder Glosso-pharyngeus angehören, haben wir in einigen Versuchen den Stamm des letzteren Nerven, nahe seinem Austritte aus der Schädelhöhle durchgeschnitten und ein beträchtliches Stück desselben excidirt. Das Phänomen der perversen Athmung wurde durch diesen Eingriff bei intactem Wurzelgebiete nicht im Mindesten alterirt; es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass bei der Art wie wir die Versuche anstellten nur die Nn. vagi die perverse Athmung besorgten, dass wir also im obersten Bündel echte Vagusfasern durchrissen hatten.

II. Versuchsreihe. Mechanische Durchtrennung des mittleren Nervenbündels.

Bei einseitiger Durchtrennung des mittleren Nervenbündels bleibt das Stimmband der operirten Seite bei der spontanen Athmung in mässiger Adductionsstellung ganz unbeweglich, während die Nase, das andere Stimmband und der Thorax ihre Athembewegungen in normaler Weise fortsetzen. Bei der

Fig. 2.



Beiderseitige Durchtrennung des mittleren Nervenbündels *b*.

künstlichen Respiration treten perverse Bewegungen nicht allein in der Nase, sondern auch in beiden Stimmbändern auf.

Wird das mittlere Nervenbündel beiderseitig durchtrennt, wie dies Figur 2 zeigt, dann sehen wir eine spontane Athmung nur noch im Thorax und in der Nase, während beide Stimmbänder in mässiger Adductionsstellung stille stehen. Bei der künstlichen Respiration setzt die perverse Athmung sowohl in Nase, wie im Kehlkopfe prompt ein.

Aus diesem Versuchsergebnisse folgt: dass die meisten Muskeln des Kehlkopfes ihre motorische Anregung aus dem mittleren Nervenbündel empfangen und dass insbesondere auch der M. crico-arytaenoideus posticus von da aus innervirt wird.

Für Letzteres spricht die Adductionsstellung nach der Durchtrennung.

III. Versuchsreihe. Mechanische Durchtrennung des unteren Nervenbündels.

In einer Reihe von Versuchen wurde bloss das, allem Anscheine nach aus den obersten Querfasern des N. accessorius bestehende Bündel *c* erst auf der einen, dann auf beiden Seiten durchtrennt.

In einer weiteren Reihe von Versuchen haben wir nebst diesem Eingriffe gleichzeitig auch noch den N. accessorius unmittelbar vor seinem Eintritt in das Foramen jugulare durchgerissen.

Endlich haben wir in vielen Fällen ausser der Durchtrennung des Nervenbündels *c* vom N. accessorius ein möglichst langes Stück ganz excidirt.

Diese drei Eingriffsarten sind in Figur 3 eingezeichnet.

Nach allen diesen Eingriffen blieb die spontane wie perverse Athmung in Nase, Kehlkopf und Thorax unverändert.

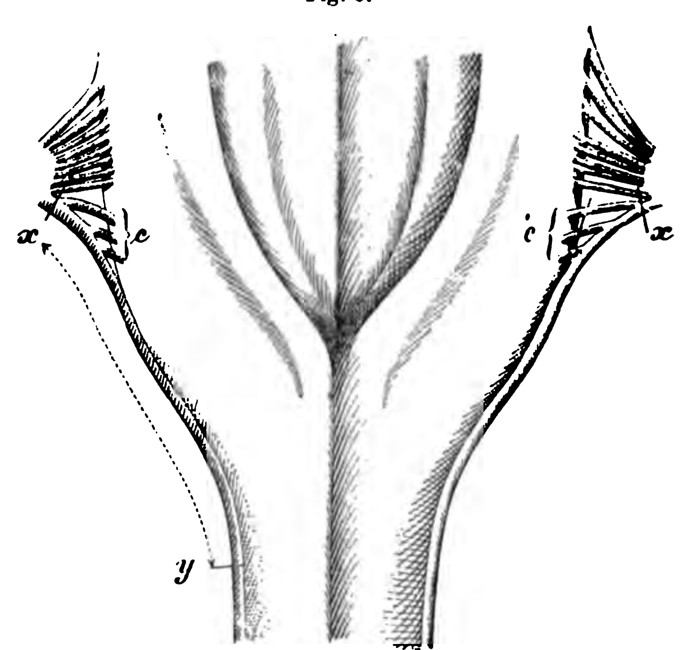
Die Stimmbänder erschienen in einigen Fällen allerdings etwas stärker abducirt; doch konnte diese Erscheinung nicht jedes Mal constatirt werden.

Mit Bestimmtheit war nur ein Ausfall der Athembewegungen an äusseren Nackenmuskeln festzustellen.

Wir haben schon oben hervorgehoben, dass die von der Medulla oblongata fächerförmig ausstrahlenden Wurzelfasern bei einer grossen Anzahl von Kaninchen ganz deutlich in drei Bündeln abgetheilt erscheinen. Überall, wo wir diese Anordnung vorgefunden haben, waren auch die Ergebnisse der bisher geschilderten drei Versuchsreihen constant. In jenen Fällen hingegen, wo dieser Fächer keine solchen abgesonderten Bündel bildeten,

gestaltete sich schon die Durchführung der bisherigen Versuch anordnung, — bald das eine, bald das andere Nervenbündel e masse mechanisch zu durchtrennen — begreiflicherweise äusser schwierig. Ohne Anhaltspunkte, wo die Grenze des einen Bünde aufhört und die des andern beginnt, waren wir bei unsere experimentellen Eingriffen allzusehr dem Zufall überlasse

Fig. 3.



Rechts: Durchtrennung des unteren Bündels *c* und des Accessorius-Stan mes vor seinem Eintritt in das Foramen jugulare *(x)*.
Links: Durchtrennung des unteren Bündels *c* und Excision des Acce sorius in der Ausdehnung von *x* bis *y*.

Dem entsprechend musste auch das Ergebniss oft unklar un widerspruchsvoll erscheinen. Wir hatten dann immer mit de Complication zu kämpfen, dass wir entweder einzelne Fasern de zu durchtrennenden Bündels stehen gelassen oder bereits ein zelne Fäserchen des Nachbarbündels angegriffen hatten. Dies Complication war in den Fällen geradezu unvermeidlich, wo di einzelnen Fasern der verschiedenen Bündel übereinander un gekreuzt verliefen.

Die Necroscopie, die wir jedem Versuche folgen liessen, vermochte uns unter solchen Umständen das scheinbar widerspruchsvolle Ergebniss auch nicht in klarer und befriedigender Weise aufzuklären. Die äusserst subtilen Dinge, um die es sich hier handelt, stellen auch der anatomischen Präparation nur schwer zu bewältigende technische Schwierigkeiten entgegen. Es kann nur zu leicht geschehen, dass man bei der Section einzelne bis dahin unversehrte Nervenfasern abreisst und man muss darauf gefasst sein, dass man selbst bei vollständig gelungener Präparation ausser Stande ist zu bestimmen wie viele und welchem Nervenbündel angehörende Nervenfasern beim Experimente durchtrennt wurden.

Für jene Fälle also, wo die in Rede stehenden fächerförmigen Wurzelfasern nicht in deutlich abgegrenzten Bündeln gruppirt erschienen, war die Durchtrennungsmethode nicht besonders geeignet. Doch haben wir auch in diesen Fällen niemals Resultate erhalten, welche den eben ausgesprochenen Sätzen widersprachen. Es muss noch Folgendes hervorgehoben werden. In dreien von den fünfzehn Versuchen, in denen wir theils einseitig theils beiderseits das Bündelchen *c* und den N. accessorius ganz oder zum Theil ausrissen, kam es vor, dass die perversen Athmungen bei künstlicher Respiration sowohl im Kehlkopf als auch in der Nase ausblieben. Bei Operationen am mittleren Bündelchen *b* waren sie nie ausgeblieben. Nun waren freilich die Thiere tief narcotisirt, und es scheint insbesondere die Äthernarcose die Centren für den hier in Betracht kommenden Hering-Breuer'schen Reflex stark zu schädigen. Es ist aber andererseits doch möglich, dass ein kleinerer Antheil jener regulatorischen Fasern, deren Hauptmasse durch das oberste Bündel (*a*) verläuft, seinen Weg durch das untere nimmt. Ferner erhellt aus der genaueren Durchsicht unserer Versuchsprotocolle, dass das oberste der drei Stämmchen, aus denen in unserer Zeichnung das Bündel *c* besteht, nach seinem functionellen Verhalten eine wechselnde Stellung einnimmt, indem es bald dem Bündel *b* zuzurechnen ist, bald auch nicht. Es zeigt dessen Durchtrennung nämlich bisweilen einen Einfluss auf Stellung und Bewegung des Stimmbandes.

Die zweite Methode, die wir bei unserer Untersuchung theils zur Controle, theils zur Ergänzung der Ergebnisse der Durchtrennungsversuche anwendeten, die elektrische Reizung, wurde folgendermassen ausgeführt. Von den beiden Elektroden eines Schlitteninductoriums wurde die eine mit dem Maulkorb des Kaninchenhalters in Verbindung gesetzt, die andere endete in einen haarfeinen Plattindraht, der, in eine Glasröhre eingeschmolzen, nur mit dem Ende hervorsah. Mit diesem Ende berührte der Experimentator, der natürlich wieder mit dem Beleuchtungsapparat ausgerüstet war, die einzelnen Nervenstämmchen.

Selbstverständlich wurde mit den schwächsten Strömen gereizt, die am Kehlkopf überhaupt einen Effect zeigten. Trotz der nahe liegenden Möglichkeiten zu Täuschungen, welche durch Stromschleifen bedingt sein könnten, gelang es uns auf diesem Wege, indem wir den Erfolg von Reizung benachbarter Wurzelstämmchen verglichen, die drei obengenannten Bündelchen noch in Unterabtheilungen zu zerfällen. Auch erschien uns mit der Reizung der grosse Vortheil verbunden, dass der einzelne Eingriff beliebig oft wiederholt, somit die Constanz der Wirkungen klar und sicher controlirt, der Reizungseffect der einen Faser mit jenem der anderen durch häufige Alternirung verglichen und auch auf diesem Wege klargestellt werden konnte.

IV. Versuchsreihe. Reizung der drei Nervenbündel.

Nachdem der Kehlkopf und die Wurzelfasern des 9., 10. und 11. Gehirnnervenpaares in der oben geschilderten Weise blossgelegt worden waren, wurde das Versuchsthier in die Seitenlage gebracht, die Stimmritze durch das einfallende Tageslicht, die drei Nervenbündel hingegen mit Hilfe jenes bereits erwähnten Reflectors elektrisch beleuchtet. Die Thiere waren in der Mehrzahl der Fälle narcotisirt, bald durch Morphin, bald durch Urethan, Choralrathyd oder Schwefeläther. Das Versuchsergebniss blieb sich gleich, ob wir mit oder ohne Narcose arbeiteten.

Es ist selbstverständlich, dass bei der Durchführung dieser Versuche mindestens zwei Personen mitwirken müssen. Der eine

hat permanent die Bewegungen der Stimmbänder zu beobachten, während der andere die Reizung besorgt.

Es wurde nun zuerst das obere Nervenbündel (*a*) elektrisch gereizt. Hierauf folgte, gleichviel, ob der Reiz die obersten, mittleren oder die untersten Fasern dieses Nervenbündels traf, Contraction des M. crico-thyreoideus und Verschluss[1] der Stimmritze.

Dieses Ergebniss war in den zahlreichen Versuchen, die wir angestellt haben, constant.

Es wurde nun die oberste Faser des mittleren Bündels (*b*) gereizt.

Hierauf folgte ein weites Öffnen der Glottis.

Wir waren also bei derartigen Versuchen im Stande, die Stimmritze nach Belieben zu schliessen oder zu öffnen, je nachdem das obere oder mittlere Bündel gereizt wurde; so dass derjenige, der die elektrische Reizung besorgte, in der Lage war, genau anzugeben, ob sich die Glottis nun schliesst oder öffnet und derjenige, der die Stimmbandbewegungen verfolgte, ob das obere oder mittlere Nervenbündel gereizt wurde.

Wir versuchten nun einzelne Fasern aus der Mitte dieses Bündels zu reizen und es gelang uns in mehreren Fällen eine isolirte energische Contraction des Stimmbandmuskels mit aller Bestimmtheit auszulösen.

In anderen Fällen hatte die isolirte Reizung eines einzelnen Stämmchens aus der Mitte dieses Bündels bloss ein Einwärtsrücken des Processus vocalis gegen die Mittellinie zur Folge.

Hatten wir nur die untersten Fasern des mittleren Bündels gereizt, so erfolgte ein energischer Verschluss der Glottis.

Reizung des unteren Nervenbündels (*c*) löste in der Regel nur Contractionen der Hals- und Nackenmusculatur, insbesondere des M. sternocleido-mastoideus und des M. cucullaris aus.

---

[1] Unter „Verschluss der Stimmritze“ ist hier und im Folgenden, wenn von einseitiger Reizung die Rede ist, immer eine Bewegung gemeint, die, wenn sie doppelseitig wäre, zum Verschluss der Stimmritze führen würde.

Die Zerfällung des mittleren Bündels (*b*) in verschieden fungirende Stämmchen gelingt nicht jedesmal; es sind daran offenbar individuelle Verschiedenheiten schuld, sei es dass die einem Muskel angehörigen Fasern bei verschiedenen Thieren auf verschiedene Stämmchen vertheilt sind, sei es dass die anatomische Lagerung der Stämmchen bei einem Individuum leichter, bei anderer schweren die isolirte Reizung gestattet. Auch zeigt sich hier wieder das oberste Stämmchen des Bündels *c* als inconstant in seinen Functionen. Seine Reizung bewirkt bei manchen Thieren noch eine Bewegung im Kehlkopfe, bei anderen nicht.

Wie dem immer sei, aus diesen Versuchsergebnissen glauben wir folgern zu dürfen, dass im oberen Bündel der motorische Nerv für den M. crico-thyreoideus verläuft, und das mittlere Bündel die motorische Innervation aller anderen Kehlkopfmuskeln versorgt. Für den M. crico-arytaenoideus prosticus (Öffnen der Glottis), für den thyreo-arytaenoideus (Spannung und Vibration des Stimmbandes), sowie für den crico-arytaenoideus lateralis (Einwärtsrücken des Processus vocalis) glauben wir das aus dem Reizeffect erschliessen zu dürfen. Es darf demnach mit grösster Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass auch die übrigen Kehlkopfmuskeln aus dem mitteren Bündel ihre motorischen Nerven beziehen.

Das untere Bündel führt bloss motorische Fasern für Hals- und Nackenmuskeln, abgesehen von dem im Stämmchen *x* (Fig. 1) bisweilen vorkommenden, aus dem Bündel *b* dahin versprengten Kehlkopffasern.

V. Versuchsreihe. Reizung der drei Nervenbündel nach Durchschneidung der einzelnen peripheren Kehlkopfnerven.

Nach dem Ergebnisse unserer Durchtrennungs- und Reizungsversuche waren wir wohl schon in der Lage mit einiger Bestimmtheit anzugeben, wo die Ursprungsfasern für die einzelnen peripheren Kehlkopfnerven zu suchen seien. Nichtsdesto-

weniger haben wir diese Frage noch einer directen experimentellen Prüfung und somit gewissermassen einer Gegenprobe unterzogen.

Die Reizung des oberen Nervenbündels *a* löst, wie wir bereits angegeben haben, Contraction des M. crico-thyreoideus und Verschluss der Stimmritze aus. Dieser Verschluss kann die Folge der Contraction jenes Muskels sein, es könnte sich dabei aber auch der M. crico-arytaenoideus lat. betheiligen. Letzterer wird bekanntlich vom N. laryngeus infer. motorisch innervirt.

Es wurde also erst der N. laryngeus infer. derselben Seite durchschnitten, und das Bündel abermals gereizt.

Der Effect blieb ganz derselbe, wie vor der Durchtrennung des N. recurrens. Es erfolgte prompt die energische Contraction des M. crico-thyreoideus und Verschluss der Stimmritze.

Hierauf wurde der N. laryngeus superior durchschnitten.

Die Reizung des oberen Nervenbündels *hat nur mehr eine schwache Contraction des M. crico-thyreoideus und einen unvollkommenen Verschluss der Stimmritze zur Folge.*

Endlich wurde der N. laryngeus medius durchtrennt, worauf *die Reizung des Nervenbündels ganz effectlos blieb.*

An diesem Ergebnisse wurde nichts geändert, wenn wir nach Durchschneidung des N. recurrens erst den N. laryngeus medius und dann den N. laryngeus superior durchtrennten.

Die Ausschaltung nur des einen dieser beiden Nerven hat bei der Reizung bloss *eine Abschwächung* der Contractionen im M. crico-thyreoideus zur Folge; erst wenn beide Nerven durchschnitten wurden, blieben die Contractionen vollständig aus.

Es unterliegt demnach gar keinem Zweifel, dass *diese beiden Kehlkopfnerven ihren Ursprung im oberen Bündel a haben.*

Diese Versuche liefern überdies noch den, wenn auch heute schon kaum mehr nöthigen Beweis, dass der M. crico-thyreoideus nicht allein von N. laryngeus superior, sondern auch, wie

Exner[1] nachgewiesen hat, thatsächlich vom N. laryngeus medius innervirt wird.[2]

Wird das mittlere Nervenbündel in toto gereizt, so erfolgt in der Regel eine energische Adduction des Stimmbandes. Bei anatomisch-günstiger Anordnung gelingt es, wie wir oben constatirt haben, durch isolirte Reizung der einzelnen Fasern dieses Bündels, bald eine Contraction des M. crico-arytaenoideus posticus, bald des M. thyreo-arytaenoideus oder des M. crico-arytaenoideus lateralis auszulösen.

Es wurde nun der N. laryngeus superior und dann der N. laryngeus medius oder beide Nerven nur in umgekehrter Reihenfolge durchtrennt.

Der Reizeffect des mittleren Bündels erlitt dadurch nicht die geringste Veränderung.

Nun wurde auch der N. laryngeus inferior durchschnitten.

Hierauf blieb jedweder Effect der elektrischen Reizung des mittleren Bündels auf das Stimmband aus.

Dieselbe Unbeweglichkeit des Stimmbandes auf Reizung des mittleren Bündels trat auch dann auf, wenn wir bloss den N. laryngeus inferior durchtrennt hatten und die beiden anderen Kehlkopfnerven intact blieben.

Die Wurzelfasern des N. laryngeus inferior befinden sich demnach, und zwar für die Abductoren und Adductoren gewöhnlich getrennt, im mittleren Bündel.

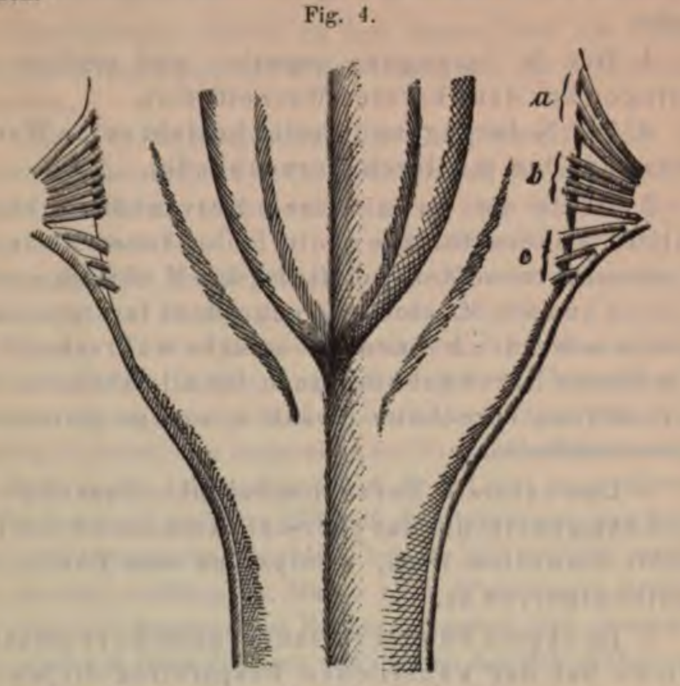
---

[1] Exner, diese Sitzber. LXXXIX., Abth. 3. 1884.

[2] Wir haben uns bei dieser Gelegenheit durch Reizversuche überzeugt, dass die ältere Angabe Exner's, der zu Folge die m. m. interarytaenoidei auch vom N. laryngeus sup. innervirt werden, dahin richtig zu stellen sei, dass diese Innervation zwar vorhanden ist, da diese Muskeln nach der Durchschneidung des genannten Nerven degeneriren, die Fasern desselben auch in diese Muskeln eindringen, diese Innervation aber keine motorische ist, wie diess Exner selbst schon auf Grund unserer Versuche kurz bemerkt hat (Centrbl. f. Physiologie 1888, S. 629). Wir haben nämlich bei Kaninchen und Hunden die Giessbeckenknorpel und die zwischen ihnen gelegenen Muskeln von den übrigen Theilen des Kehlkopfes so vollkommen isolirt als möglich, aber mit dem oberen und unteren Kehlkopfnerven in Verbindung gelassen. Es löst dann nur die Reizung des unteren eine Bewegung aus.

Fig. 4 soll als kurze Erläuterung und übersichtliche Wiederholung der soeben geschilderten Versuche und deren Resultate dienen.

Fig. 4.



Reizung des oberen Nervenbündels *a*: Contraction des M. cricothyreoideus, Verschluss der Stimmritze.

Dieser Effect bleibt unverändert nach Durchschneidung des N. laryngeus inferior, wird aber bedeutend abgeschwächt nach Durchschneidung des N. laryngeus superior und bleibt ganz weg, wenn auch noch der N. laryngeus medius durchschnitten wird.

Reizung des mittleren Nervenbündels *b* in toto: Energischer Verschluss der Stimmritze.

(Das Weitere siehen oben.) Nach Durchschneidung des N. laryngeus superior und medius bleibt dieser Reizungseffect unverändert; nach Durchtrennung des N. laryngeus inferior fällt dieser Effect ganz weg.

Reizung des unteren Nervenbündels *c*: Contraction von Nackenmuskeln.

Dieser Effect bleibt unverändert fortbestehen, wenn auch alle drei Kehlkopfnerven durchschnitten werden.

Wenn wir nun die Ergebnisse der im II. Theile unserer Abhandlung geschilderten Versuche nochmals resumiren sollen, so glauben wir dieselben in folgende Sätze zusammenfassen zu dürfen:

1. Der N. laryngeus superior und medius entspringen aus den obersten Wurzelfasern.

2. Der N. laryngeus inferior bezieht seine Wurzelfasern aus dem mittleren Nervenbündel.

3. Da in diesem mittleren Nervenbündel häufig isolirte Fasern für die motorische Innervation des M. crico-arytaenoideus posticus, des M. thyreo-arytaenoideus und des M. crico-arytaenoideus lateralis nachgewiesen werden können, ist es sehr wahrscheinlich, dass dieses Nervenbündel auch für alle anderen, vom N. recurrens versehene Muskeln, eigene motorische Nerven enthalte.

4. Das unterste Nervenbündel führt Fasern zu den Nackenmuskeln; nur das oberste Stämmchen desselben gehört bisweilen noch, wenigstens zum Theile, den Kehlkopfnerven an.

5. Im oberen Bündel verlaufen auch Nervenfasern, welche bei der künstlichen Respiration diejenigen Reflexe zu leiten haben, welche die perversen Athembewegungen bedingen und deren Durchtrennung die Athmung verlangsamt und vertieft (Hering-Breuer'sche Fasern).

Da die vorstehenden Versuche ergeben haben, dass bloss die beiden oberen Bündeln *a*, *b* des Glosso-pharyngeus, Vagus-Accessorius-Ursprungs immer mit dem Kehlkopf in Beziehung stehen, so kann man dieselben die Kehlkopfbündel nennen, und da aus dem obersten (*a*) nur die beiden oberen Kehlkopfnerven, aus dem unteren (*b*) derselben nur der untere Kehlkopfnerv ihre Fasern beziehen, so kann man das erstere Bündel als das obere Kehlkopfbündel, das letztere als das untere Kehlkopfbündel bezeichnen.

Historische Bemerkungen.

Experimentelle Studien an dem oberen Theil des Glossopharyngeus-Vagus-Accessorius Ursprunges sind uns nicht bekannt geworden.

Unsere Versuchsergebnisse der Durchtrennung oder der elektrischen Reizung des unteren Bündels und des aufsteigenden Accessoriusstammes stehen im Einklange mit manchen Resultaten, die frühere Forscher bei der experimentellen Prüfung der Abhängigkeit der Kehlkopfmuskeln vom N. accessorius oder der Beziehung dieses Nerven zum Vagus erzielt haben.

Thomas Willis[1] liess bekanntlich den von ihm im Jahre 1666 zuerst beschriebenen und später nach ihm benannten XI Hirnnerven bloss von der Med. spinalis entspringen und hauptsächlich die motorische Innervation der Nackenmuskeln besorgen.

Mehr als ein Jahrhundert stand diese Lehre unangefochten da, bis Scarpa[2] im Jahre 1787 mit der Behauptung hervortrat, dass der N. accessorius nicht allein aus der Med. spinalis, sondern auch aus dem verlängerten Marke seine Wurzelfasern beziehe, dass diese alle zusammen im Foramen jugulare sich vereinigen, dann wieder in einen äusseren und inneren Ast sich auflösen und endlich, dass dieser letztere Ast mit dem N. vagus zu einem gemeinschaftlichen Stamme verschmelze.

Es wurde nun über die Beziehung des N. accessorius zum Vagus viel gestritten und namentlich in Beginne unseres Jahrhundertes eine lebhafte und andauernde Discussion darüber geführt, welcher von beiden Nerven, den vom gemeinschaftlichen Stamme innervirten Organen die motorischen Elemente zuführe.

Im Jahre 1832 gab Bischoff[3] der Ansicht Ausdruck, dass das Bell'sche Gesetz, nach welchem die Spinalnerven aus einer vorderen motorischen und einer hinteren sensiblen Wurzel zusammengesetzt werden, auch für den Vagus-accessorius seine

---

[1] Thomas Willis, (Cerebr. Anatome. Amsterdam 1666. Cap. 23).

[2] Scarpa, Abhandlung über den Beynerven. Wien 1787. B. I. Seite 394.

[3] Bischoff, Nervi accessorii Willisii anatomia et physiologia. Darmstadtii 1832, pag. 95.

volle Giltigkeit habe und dass dem Vagus die Bedeutung der sensiblen, dem Accessorius die der motorischen Wurzel zukomme. Die Kehlkopfmuskeln werden demnach von jenem inneren Aste des Accessorius motorisch innervirt, der die schon von Scarpa angegebene Anastomose mit dem Vagus eingeht.

Bischoff suchte diese Angaben auch experimentell zu stützen, indem er einer Ziege nach Eröffnung der Halswirbelsäule — bei unversehrt erhaltenem Vagus — sämmtliche Wurzeln des Accessorius durchschnitt und auf diese Weise eine Lähmung der gesammten Kehlkopfmuskeln hervorrief. Die Ziege wurde durch diese Operation in so hohem Grade aphonisch, dass sie nur einen Laut zu produciren vermochte, der, wie Bischoff sich ausdrückt: „Neutiquam vox appellari potuit", keineswegs als Stimme bezeichnet werden konnte.

Longet,[1] der dieses Experiment mit gleichem Erfolge wiederholte, konnte beim Hunde durch Galvanisation der Accessoriuswurzeln, Zuckungen im Kehlkopfe und Pharynx hervorrufen, nicht aber durch Galvanisation des Vagus.

Die Lehre Bischoff's fand in Bernard, Müller und Magendie entschiedene Gegner.

Die Opposition Bernard's,[2] wurde später, als er die Versuche in der Weise vornahm, dass er den Accessorius im Foramen jugulare ausriss, allerdings wesentlich eingeschränkt. Auf Grund dieser Experimente betrachtet er diesen Nerven als den Verengerungs-, respective Stimmnerven, den Vagus als den Erweiterungs-, respective Respirationsnerven.

Diese Angaben Bernard's wurden von Schiff[3] im grossen Ganzen bestätigt, er glaubte aber, dass Stimme und Athmung ihre motorische Innervation ausschliesslich vom Accessorius empfangen.

---

[1] Longet, Recherches experimentelles sur les fonctions des nerfs, des muscles du larynx etc. Paris 1841.

[2] Bernard, Leçons zur la physiologie et pathologie du Système nerveux. T. II.

[3] Schiff, Lehrbuch der Muskel- und Nervenphysiologie, Lahr, 1858—59.

Auch Heidenhain[1] erzielte Lähmung aller Kehlkopfmuskeln nach Ausreissen des Accessorius beim Kaninchen nach der Methode von Bernard, gleichwie die Versuche von Schech,[2] der in derselben Weise experimentirte, zu dem Ergebnisse führten: „dass es der Accessorius ist, welcher den Kehlkopfnerven motorische Fasern zuführt."

Die Frage von der Betheiligung des Accessorius an der Innervation des Kehlkopfes suchte Burchard[3] unter Heidenhain's Leitung, nach einer anderen von den bisherigen ganz verschiedenen Methode zu lösen. Nachdem er den Accessorius nach der Angabe von Bernard ausgerissen hatte, prüfte er den Degenerationsprocess in den verschiedenen Zweigen des Vagus-Accessoriusstammes.

Seine mikroskopischen Untersuchungen ergaben nun, dass der N. pharyngeus fast vollständig, der N. laryngeus superior nur zum Theil und auch nur in seinem Äusseren den M. cricothyreoideus innervirenden Aste, der N. laryngeus inferior hingegen, sowie die Rami cardiaci vollkommen degenerirt waren.

So vielseitige Anerkennung und Bestätigung die Lehre Bischoff's auch gefunden hat, so vermochte sie es dennoch bis zur Stunde nicht sich allgemeine Geltung zu verschaffen.

Ihr Siegeslauf wurde namentlich durch den entschiedenen Widerspruch Volkmann's[4] aufgehalten. Bei Hunden, denen er die Accessorii durchschnitten hatte, fand er durchaus keine Veränderung in der Beweglichkeit der Glottis und hält demnach den Vagus für den ausschliesslichen motorischen Nerven des Kehlkopfes.

Ebenso decidirt spricht sich Van Kempen[5] für den Vagus aus, der nach seinem Dafürhalten für sich allein und nicht erst

---

[1] Heidenhain, Studien aus dem physiologischen Institute zu Breslau 1865, Heft III.

[2] Schech, Experimentelle Untersuchungen über die Functionen der Nerven und Muskeln des Kehlkopfes. Zeitschrift für Biologie, B. IX, 1873, pag. 258.

[3] Burchard, Verlauf des Acc. Willissii im Vagus. Dissert. Halle 1867.

[4] Volkmann, Handwörterbuch der Physiologie B. II. S. 585 u. 589.

[5] Van Kempen, Über die Function der Wurzeln des N. Vagus und accessorius. Schmidt's Jahrbuch, B. 120, S. 32.

durch die Verschmelzung mit dem Accessorius motorische Fasern führt. Nach mechanischer Reizung der Wurzeln des Vagus, wo er die ihm von Longet vorgeworfenen Stromschleifen vermeiden konnte, sah er Contractionen in den Musc. constr. pharyngis, den Muskeln des Kehlkopfes und des Oesophagus eintreten und behauptet, dass die Wurzeln des Accessorius sensible Fasern enthielten, welche dem Vagus beigemischt durch Reflexaction eine Bewegung in den vom Vagus innervirten Muskeln hervorrufen könnten, dass aber der Accessorius nur für den M. sterno-cleido-mastoideus und den Cucullaris motorische Fasern führe.

Auf Grund von anatomischen Untersuchungen bezweifelt Stilling,[1] dass der Ramus internus N. accessorii motorischer Natur sei. Nur die unteren Wurzelfasern, welche aus dem vorderen Horn kommen, hält er für motorisch, während er in den oberen nur Empfindungsnerven erblickt.

Holl[2] vertheidigt die alte Wills'sche Anschauung und fasst seine Ansicht in Folgendem zusammen: „Wenn man den Ursprung des Beynerven genau betrachtet, so ist leicht ersichtlich, dass er in zwei Portionen, eine obere und eine untere geschieden werden kann. Die obere Portion (Ramus internus) erhält ihre Fasern aus der M. oblongata, während sie die untere nur von der M. spinalis bezieht. Der Ramus internus ist ein Hirnnerv und zwar ein Theil des N. Vagus; er stimmt anatomisch und physiologisch betrachtet mit demselben überein, seine Ursprungsfäden sind identisch mit denen des Vagus."

Einer gleichen Auffassung begegnen wir auch bei Schwalbe[3] und Gegenbaur.[4] Man muss, im Sinne dieser Autoren, den aus dem Halsmarke entspringenden Theil, von dem der M. oblongata entstammenden trennen. Letzterer ist nichts weiter als ein Theil des Vagus und geht auch als Ramus internus vollständig in die Bahn des Vagus über.

---

[1] Stilling u. Wallach, Untersuchungen über den Bau des Nervensystems, Erlangen 1843, 2 Heft.

[2] Holl, Über den N. accessorius Willisii. Arch. für Anatomie und Physiologie, Leipzig 1878.

[3] Schwalbe, Lehrbuch der Neurologie, Erlangen 1881.

[4] Gegenbaur, Lehrbuch der Anatomie des Menschen, Leipzig 1885, S. 880—884.

Es fehlt aber auch unter den Anatomen nicht an Stimmen, die mit Entschiedenheit dagegen protestiren, den Ramus internus als einen integrirenden Bestandtheil des Vagus hinzustellen. Ich nenne bloss Clarke,[1] Stieda,[2] Roller.[3]

Darkschewitsch[4] hebt ausdrücklich hervor: „Wir vermochten stets die Wurzeln des Accessorius bis zu einer Höhe zu verfolgen, wo die Zellenanhäufung des hinteren Vaguskerns deutlich hervorzutreten beginnt, was ungefähr dem unteren Dritttheil der Oliven entspricht."

Wenn wir die kurz gefasste Recapitulation der Angaben früherer Forscher über die Beziehung des Accessorius zur Larynxinnervation zusammenfassen, so ergibt sich, dass die Anschauungen wesentlich divergiren, je nachdem dieser Nerv peripher am foramen jugulare, oder aber central, zwischen Atlas und Hinterhaupt durchgerissen wurde.

Nach ersterem Eingriffe folgte Lähmung der Kehlkopfmuskeln, während die Durchtrennung der centralen Ursprungsfasern dieses Nerven die Musculatur des Larynx intact liess und nur den M. sterno-cleido-mastoideus und den Cucullaris lahm legte.

Die eine Partei vertritt nun die Ansicht, dass bei der peripheren Ausreissung des Accessorius, nach der Methode von Bernard, auch Vagusfasern mit verletzt werden und die Folgezustände somit nicht ausschliesslich der Durchtrennung des ersteren Nerven zugeschrieben werden können, die andere Partei hingegen glaubt, dass der negative Erfolg bei der Durchreissung der centralen Wurzelfasern des Accessorius nur darauf zurückzuführen sei, dass nicht sämmtliche diesem Nerven zugehörige Wurzeln durchgerissen wurden.

Thatsächlich konnte Bischoff nach Durchtrennung der centralen Wurzelfasern bei der Ziege nicht sofort Aphonie er-

---

[1] Clarke, Researches into the structure of the Spinal Chord. Phil. transactions, London 1851.

[2] Stieda, Über den Ursprung der spinalartigen Hirnnerven, Dorpat med. Zeitschr. 1871.

[3] Roller, Der centrale Verlauf des N. access. Willisii. Zeitschr. für Psychiatrie, Bd. 37, S. 10 u. 17.

[4] Darkschewitsch, Über den Ursprung des N. accessorius. Arch. f. Anatomie u. Physiologie 1884, S. 376.

zeugen und erst nach mehrfachen Misserfolg
offenbar immer höher gelegene Wurzelfasern
gebiet einbezogen hatte, trat Stimmlosigkeit

Schon Morganti[1], der den Nerven e
canal durchtrennt hat, betont, dass er bei
beide Accessorii durchschnitten wurden, so
3—4 Filamente in Verbindung mit dessen Ce
die geringste Schwächung der Stimme wahrn

Navratil[2] durchtrennte den Accessoriu
er meint, eine Mischung mit dem Vagus einge
im Wirbelcanal, ohne dass der Eingriff a
muskeln irgend einen Einfluss ausgeübt hätte

Auch Bernard vermochte durch die cen
keine merkliche Veränderung am Larynx zu
er seine Methode der peripheren Ausreiss
brachte, sah er die mehrerwähnten Folgezustä

Ob aber die in der Med. oblongata höhe
fasern, nach deren Durchtrennung Bischo
und der jenseits des Foramen jugulare geleg
thatsächlich nur aus reinen Accessoriusfas
aber zum Vagus gehören, bleibt trotz der za
fältigen Versuche noch bis zur Stunde eine o

Die Beweise, die uns zu Gunsten der mo
Ramus internus nervi accessorii aus dem Ge
vorgeführt werden, erscheinen ebenfalls nich
erhaben.

Dass die verschiedenartigsten cerebr
auf die M. oblongata übergreifen und den Ac
Weise in Mitleidenschaft ziehen können, wi
Bulbaerparalyse sehr oft und auch die Tabes
zu thun pflegt, ist ja eine allbekannte That
entbehren jedoch jedweder Beweiskraft, da m
heit sagen kann, ob die einzelne Lähmung

---

[1] Morganti, Über der N. accessorius. Schn
S. 280.

[2] Navratil, Versuche an Thieren über die l
nerven, Berl. klin. Wochenschr., 1871, Nr. 38.

dem Accessorius- oder dem miterkrankten Vaguskern zuzuschreiben sei.

Aber auch jene klinischen Fälle, die man als reine Accessoriuslähmung beschrieben hat (Erb,[1] Seeligmüller,[2] Benno Holz,[3] Charcot[4]) und als classische Zeugen für die motorische Natur des Ramus internus dieses Nerven anzuführen pflegt, scheinen nicht die Eignung zu besitzen, diese Frage endgiltig zu entscheiden.

Der einzige Sectionsbefund, der im Falle Charcot's aufgenommen wurde, lehrte, dass die Ursprungsfäden des Hypoglossus, Vagus, Glosso-pharyngeus und des Accessorius beiderseits als dünne Filamente von lichtgrauer Färbung erschienen; dass sich Veränderungen nicht allein an den Ganglien der Vorderhörner (Anhäufung von gelbem Pigment, Verkürzung, Schwund der Fortsätze, Verringerung des Durchmessers und Fehlen des Kernes und Kernkörperchens), sondern auch an den Zellen des Kernes des Hypoglossus, Accessorius, Vagus und an einer Zellengruppe, die von Clarke dem Facialis zugeschrieben wurden, nachweisen liess.

Wie wäre es nun möglich auf Grund dieses Befundes mit Bestimmtheit zu sagen: diese oder jene Lähmungserscheinung rühre nur von der Erkrankung des Accessoriuskerns her?

In den weiteren drei Fällen aber, wo eine Section nicht vorgenommen wurde, ist die Beweisführung nur auf Hypothesen aufgebaut. Die Lehre von dem centralen Ursprunge der peripheren Kehlkopfnerven und der Herkunft ihrer motorischen Elemente ist also bis heute noch zu keinem Abschlusse gelangt.

Bei unserer Versuchsanordnung beschränkten wir uns darauf, die aus der Med. oblongata fächerförmig entspringenden zarten Nervenbündel, noch bevor sie in das Foramen jugulare eindringen, der Reihe nach in der geschilderten Weise experimentell zu prüfen.

---

[1] Erb, Archiv für Klin. Medicin, Bd. IV.

[2] Seeligmüller: Archiv für Psychiatrie, Berlin. 1872.

[3] Benno Solz: Lähmung des r. Beynerven, Dissert. Berlin 1877.

[4] Charcot, Note sur un cas de paralysie glosso-laryngée suivi d'autopsie, Arch. de Physiol. pag. 246—260.

Ob die einzelnen Faserbündel dem Vagus oder dem Accessorius angehören, haben wir nicht weiter analysirt, glauben vielmehr, durch die Feststellung der Functionen derselben, soweit sie den Kehlkopf betreffen, und ihrer Beziehungen zu den peripheren Kehlkopfnerven, diese verwickelten Verhältnisse dem Verständnisse näher gerückt zu haben.

Welche dieser, nun functionell charakterisirten Bündel dem Ner. vagus und welche dem Accessorius angehören, wird so lange ein Wortstreit bleiben, bis eine Grenze der beiden Kerne dieser Nerven anatomisch unzweifelhaft festgestellt ist.

SITZUNGSBERICHTE

DER

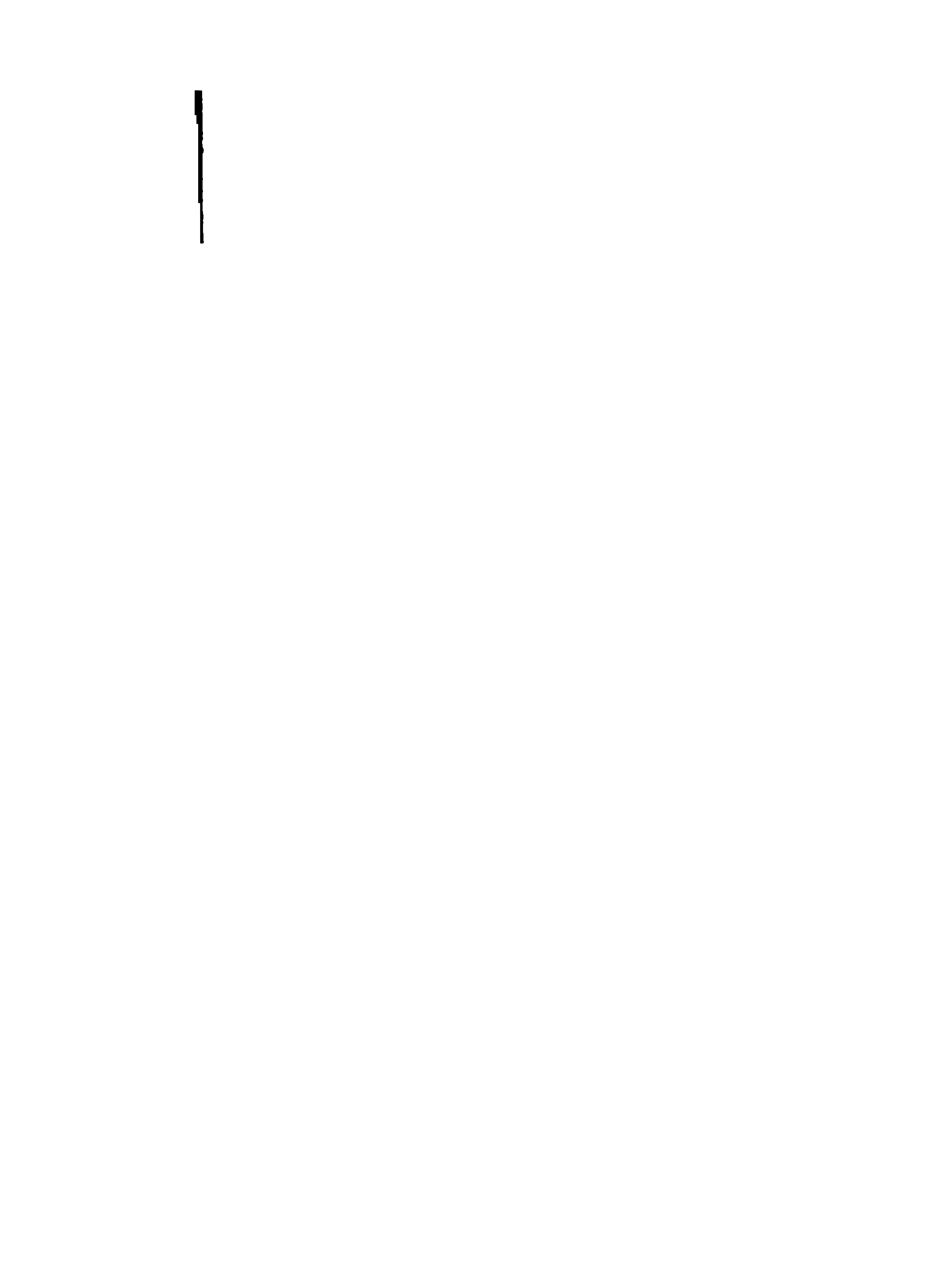
KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCVIII. Band. X. Heft.

ABTHEILUNG III.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie, des Menschen und der Thiere; sowie aus jenem der theoretischen Medicin.



XXV. SITZUNG VOM 5. DECEMBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX (November 1889) des X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Prof. Dr. G. v. Escherich übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Zur Theorie der zweiten Variation" (Fortsetzung).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Eine Studie über die Urkraft", von Herrn Julius Rustler, k. und k. Hauptmann des Ruhestandes in Görz.
2. „Zur Invariantentheorie der Liniengeometrie", von Herrn Emil Waelsch, Assistent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Franz Doms in Gablonz a. N. (Böhmen) vor, welches die Aufschrift führt: „Ausarbeitung über ein Kürzungsverfahren in der Multiplication, Division, im Quadraterheben und Quadratwurzelausziehen, Cubiren und Ausziehen der Cubikwurzel."

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über die Veränderung elektrischer Kraftwirkungen durch eine leitende Wand."

Das w. M. Herr Director E. Weiss spricht über den von Herrn Lewis Swift am 17. November d. J. in Rochester (N. Y.) entdeckten Kometen.

Herr Dr. K. Ant. Weithofer, Assistent am paläontologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über Jura und Kreide aus dem nordwestlichen Persien."

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitätssternwarte zu Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über die Vertheilung der Bahnelemente der Kometen".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Annales del Museo Nacional. Republica de Costa Rica. Tomo I. Anno de 1887. San José, 1888; 8°.

XXVI. SITZUNG VOM 12. DECEMBER 1889.

Der Secretär legt das erschienene Heft VII (Juli 1889) des Bandes 98, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Über den Einfluss des Öles auf die Erregung der Wellen durch Wind".

Das c. Mitglied Herr Prof. R. Maly in Prag übersendet zwei Abhandlungen aus dem medicinisch-chemischen Laboratorium in Bern:

1. „Über die Verbindung der flüchtigen Fettsäuren mit Phenolen", von Prof. M. v. Nencki, und
2. „Über die Zersetzung des Leims durch anaërobe Spaltpilze", von Leon Selitrenny.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über Wechselbeziehungen zwischen dem grossen und kleinen Kreislaufe".

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. T. H. Schoute an der Universität in Groningen: „Zum Normalenproblem der Kegelschnitte".

XXVII. SITZUNG VOM 19. DECEMBER 1889.

Herr Prof. Dr. Anton Fritsch in Prag übermittelt Band II, Heft 4 seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie herausgegebenen Werkes: „Fauna der Gaskohle und der Kalksteine der Permformation Böhmens", enthaltend die Ordnung Selachii *(Orthacanthus)*. (Mit 10 Tafeln.) Prag 1889; Folio.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet eine Abhandlung des Herrn Victor v. Dantscher: „Über die Ellipse vom kleinsten Umfange durch drei gegebene Punkte".

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Bauer in Wien übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: „Über Phenylammelin und Phenylisocyanursäure", von A. Smolka und A. Friedreich.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: „Über Incongruenz in der Thätigkeit der beiden Herzhälften".

Das w. M. Herr Hofrath Director Dr. Steindachner berichtet über eine von Prof. O. Simony auf den Roques del Zalmor bei Hierro (Canarische Inseln) entdeckte neue Eidechsenart von auffallender Grösse, *Lacerta Simonyi* Steind.

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über den in den Abendstunden des 12. December von Borelly in Marseille entdeckten teleskopischen Kometen.

